

**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014**

# **TRATAMENTO DE UM EFLUENTE TÊXTIL RECALCITRANTE PELO PROCESSO FENTON HETEROGÉNEO NUM REATOR CONTÍNUO PERFEITAMENTE AGITADO**

**BRUNO MIGUEL MIRANDA ESTEVES**

Dissertação submetida para obtenção do grau de  
**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Presidente do Júri:** Professora Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho  
(Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da  
Universidade do Porto)

---

**Orientador académico:** Professor Doutor Luís Miguel Palma Madeira  
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

*JULHO DE 2014*



## **MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DO AMBIENTE

Tel. +351-22-508 1673

Fax +351-22-508 1449

✉ Secretariado: [catc@fe.up.pt](mailto:catc@fe.up.pt)

✉ Diretor de Curso: [fpereira@fe.up.pt](mailto:fpereira@fe.up.pt)

*Editado por*

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente - 2013/2014 - Departamento de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respetivo Autor.



## **AGRADECIMENTOS**

Deixo aqui o meu profundo agradecimento a todos os que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Professor Luís Miguel Madeira pelo apoio e disponibilidade contínuos, essenciais para a realização desta dissertação.

À Carmen Rodrigues, pela constante e incansável orientação e apoio prestados ao longo de todo o semestre. Pelas horas ‘perdidas’ a atender aos meus problemas e dúvidas, um muito obrigado.

Aproveito ainda para agradecer ao Professor Francisco Maldonado-Hódar da Universidade de Granada, Espanha, pela preparação e caracterização das amostras de catalisador sem as quais não seria possível realizar os ensaios.

Ao LEPABE (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia) do Departamento de Engenharia Química, pelas instalações e material cedido.

A todas as restantes pessoas do círculo académico, nomeadamente ao Sr. Serafim, Liliana Pereira e Luís Carlos Matos, um obrigado pela ajuda prestada. Ao Samuel Queirós, por facilitar a minha integração no laboratório e tema deste trabalho, também deixo aqui o meu agradecimento.

À minha mãe, pela força e apoio. Não há palavras suficientes para os descrever.

Aos meus avós o meu profundo e eterno obrigado.

Aos meus amigos, em especial ao pessoal de Balugães.

À minha namorada, Patrícia Passos, pela paciência infinita.



## RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a possibilidade de tratamento de um efluente têxtil recalcitrante, proveniente da etapa de tingimento de fibras acrílicas, pelo processo Fenton heterogêneo num reator contínuo perfeitamente agitado (RPA). A avaliação da eficiência do processo foi realizada com base na remoção de cor, grau de mineralização (avaliada pela remoção de carbono orgânico total - COT) e biodegradabilidade (razão  $CBO_5/CQO$ ) do efluente tratado, após atingido o estado estacionário.

Com o objetivo de determinar as condições operatórias ótimas deste processo, foi realizado um estudo paramétrico em que se comparou o desempenho de três catalisadores (um zeólito comercial contendo ferro e dois carvões ativados preparados laboratorialmente, por impregnação de ferro em via húmida). Com o melhor catalisador, analisou-se o efeito da dose de peróxido de hidrogénio à entrada do reator (na gama de 0,88 – 7,04 g/L), da temperatura (40 – 70 °C), do tempo de contato –  $W_{cat}/Q$  (0,15 – 1,20 g·min/mL) e do tempo de residência (30 – 207 minutos). Foi inicialmente testada a estabilidade dos catalisadores usados através da realização de ensaios nas mesmas condições (após terem sido usados em 5 ensaios consecutivos), verificando-se um desvio absoluto máximo de 7% nas remoções de cor e COT nesses casos. Observou-se que os parâmetros com mais influência no desempenho catalítico deste processo, para as gamas de valores estudados, são a temperatura e o tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ).

Escolheram-se as condições operatórias que permitiram obter o melhor compromisso entre elevadas remoções de cor e COT, aumento de biodegradabilidade do efluente final e boa estabilidade do catalisador (baixa lixiviação do ferro do suporte) e realizou-se um novo ensaio com esses parâmetros otimizados, nomeadamente: catalisador CA2 (carvão ativado impregnado com nitrato de ferro, 5% Fe p/p, com diâmetro de partículas 0,80 – 1,60 mm),  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $T = 60$  °C,  $W_{cat}/Q = 0,90$  g·min/mL,  $t_{residência} = 118$  minutos e  $pH = 3,0$ . Observou-se, em estado estacionário, 67,3% de descoloração e 36,2% de remoção de COT, com aumento da biodegradabilidade do efluente tratado para  $CBO_5/CQO = 0,29$  (inicialmente esta razão era praticamente nula). Adicionalmente, para este ensaio, foi avaliada a toxicidade do efluente (pela inibição da bactéria *Vibrio fischeri*), verificando-se uma considerável diminuição após o tratamento (desde 92-94% para o efluente inicial até 6-9% para o efluente tratado), e avaliada a velocidade específica de consumo de oxigénio ( $SOUR$ ), que aumentou de  $<0,2$  para 13,3 mg  $O_2$ / (g<sub>ssv</sub>·h). Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização do processo Fenton heterogêneo como etapa prévia de outro processo (biológico, por exemplo) constitui uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis recalcitrantes. Que seja do conhecimento do autor, este foi o primeiro trabalho em que se implementou este processo em contínuo, num reator catalítico agitado.

Verificou-se ainda que a lixiviação de ferro dos três catalisadores estudados é reduzida (bastante inferior ao valor legislado de 2 mg Fe/L em todos os ensaios realizados), o que é um fator crucial para a estabilidade e capacidade de reutilização destes materiais a longo-prazo.





## ABSTRACT

This work deals with the treatment of a recalcitrant textile effluent, from the dyeing stage of acrylic fibers, by the heterogeneous Fenton process in a continuous stirred tank reactor (CSTR). The process efficiency was evaluated based on the color removal, degree of mineralization (assessed by the removal of the total organic carbon – TOC) and biodegradability (CBO<sub>5</sub>/CQO ratio) of the treated effluent at steady-state.

In order to determine the best operating conditions for this process, a parametric study, in which was compared the performance of three catalysts (a commercial zeolite containing iron and two activated carbons prepared by wet impregnation), was performed. With the best catalyst, it was then analyzed the effect of the hydrogen peroxide feed concentration (in the range of 0.88 – 7.04 g/L), temperature (40 – 70 ° C), contact time –  $W_{cat}/Q$  (0.15 – 1.20 g·min/mL) and residence time (30 – 207 minutes). The stability of the catalysts was also evaluated by conducting tests under the same conditions (after being used in 5 consecutive runs), verifying an absolute maximum deviation of 7% for color and TOC removal in these runs. It was observed that the most critical parameters on the catalytic performance (for the range of values studied) were the temperature and the contact time ( $W_{cat}/Q$ ).

The operating conditions that allowed to achieve the best compromise between high removals of color and TOC, increase of biodegradability of the final effluent and good stability of the catalyst (low iron leaching from the support) were selected and a new run was carried under these conditions (CA2 catalyst – activated carbon impregnated with iron nitrate, 5 wt.% Fe, and support particle size between 0.80 – 1.60 mm – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3.52 g/L, T = 60 °C,  $W_{cat}/Q$  = 0.90 g·min/mL, residence time = 118 minutes and pH = 3.0). Under these conditions, 67.3% of discoloration and 36.2% of TOC removal were achieved in steady-state, allowing increasing the biodegradability of the effluent up to CBO<sub>5</sub>/CQO = 0.29 (this ratio was practically null for the raw wastewater). In addition, the toxicity of the effluent was measured (by inhibition of *Vibrio fischeri* bacteria), being verified a significant decrease after treatment (from 92-94% of the initial effluent to 6-9% in the treated wastewater), and being also evaluated the specific oxygen uptake rate (*SOUR*), which increased from <0.2 to 13.3 mg O<sub>2</sub>/ (g<sub>vss</sub>·h). The results indicated that the use of the heterogeneous Fenton process as a preliminary stage for another subsequent process (biological, for example), is a promising alternative for the treatment of recalcitrant textile effluents. Up to the author's knowledge, this is the first report on the use of a CSTR for the heterogeneous Fenton process.

It was also found that the leaching of iron from the three catalysts tested is very small (well below the legislated standard of 2 mg Fe/L in all runs), which is a crucial factor for the stability and long-term use of such materials.



## ÍNDICE GERAL

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract .....	v
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.2. Estrutura do Trabalho.....	2
1.3. Indústria Têxtil .....	3
1.3.1. Setor Têxtil em Portugal .....	3
1.3.2. Processo de Fabrico e Características dos Efluentes Gerados .....	3
1.3.3. Problemas Ambientais e Legislação Portuguesa Aplicada ao Setor .....	6
<b>2. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>9</b>
2.1. Introdução .....	9
2.2. Fenton Homogéneo .....	10
2.3. Fenton Heterogéneo .....	13
2.3.1. Introdução.....	13
2.3.2. Reatores Fechados (Modo <i>Batch</i> ) .....	14
2.3.3. Reatores Contínuos de Enchimento ( <i>Packed-Bed Reactors</i> ) .....	18
2.3.4. Reatores Contínuos Perfeitamente Agitados (RPA) .....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
3.1. Materiais.....	21
3.1.1. Efluente Têxtil Sintético.....	21
3.1.1.1. Corante .....	21
3.1.1.2. Produtos Auxiliares de Tingimento.....	22
3.1.1.3. Preparação do Efluente Simulado de Tingimento Têxtil de Fibras Acrílicas .....	22
3.1.2. Catalisadores .....	24
3.1.2.1. Zeólito .....	24
3.1.2.2. Carvões Ativados .....	25
3.2. Instalação e Procedimento Experimental dos Ensaios Catalíticos .....	26
3.3. Métodos Analíticos .....	28
3.3.1. Azoto Total.....	28

3.3.2. Biodegradabilidade.....	28
3.3.3. Caracterização Textural do Catalisador.....	29
3.3.4. Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO <sub>5</sub> ).....	29
3.3.5. Carência Química de Oxigênio (CQO).....	30
3.3.6. Carbono Orgânico Total (COT) .....	30
3.3.7. Cor .....	30
3.3.8. Ferro Dissolvido .....	31
3.3.9. Fósforo Total .....	31
3.3.10. Peróxido de Hidrogênio.....	32
3.3.11. pH .....	32
3.3.12. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólido Suspensos Voláteis (SSV) .....	32
3.3.13. Toxicidade .....	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>33</b>
4.1. Características do Efluente Simulado de Tingimento Têxtil de Fibras Acrílicas.....	33
4.2. Seleção do Catalisador / Otimização da Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	34
4.3. Efeito da Temperatura .....	41
4.4. Efeito do Tempo de Contato ( $W_{cat}/Q$ ) .....	45
4.5. Efeito do Tempo de Residência.....	49
4.6. Reator com os Parâmetros Otimizados.....	52
<b>5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>59</b>
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Sugestões para Trabalho Futuro .....	60
Referências Bibliográficas.....	63
<b>ANEXOS .....</b>	<b>69</b>
A.1. Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs Tempo.....	69
A.2. Eficiência do Uso de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
B.1. Caracterização da Amostra de Catalisador usada no Ensaio com os Parâmetros Otimizados ....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura molecular do corante Basic Blue 41 .....	22
Figura 3.2 – Esquema do tingimento de fibras acrílicas. ....	23
Figura 3.3 – Amostra do zeólito Alsi-Penta Fe/ZSM-5 ( $d_p = 0,8 - 1,6$ mm). ....	25
Figura 3.4 – Amostras do CA1 (a) e CA2 (b) ( $d_p = 0,8 - 1,6$ mm). ....	26
Figura 3.5 – Esquema da instalação experimental utilizada nos ensaios. ....	27
Figura 3.6 – Instalação experimental com ensaio catalítico a decorrer. ....	27
Figura 4.1 – Espectro UV/Visível do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas. ....	34
Figura 4.2 – Efeito da dose de $H_2O_2$ (em g/L) na descoloração do efluente, usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) ( $pH = 3,0$ , $T = 40$ °C, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min)...	35
Figura 4.3 – Efeito da dose de $H_2O_2$ (em g/L) na remoção de COT do efluente, usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) ( $pH = 3,0$ , $T = 40$ °C, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min)...	36
Figura 4.4 – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de $H_2O_2$ (em g/L), usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) ( $pH = 3,0$ , $T = 40$ °C, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min). ....	38
Figura 4.5 – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes doses de $H_2O_2$ (em g/L), usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) ( $pH = 3,0$ , $T = 40$ °C, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min). ....	39
Figura 4.6 – Efeito da temperatura na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min). ....	42
Figura 4.7 – Efeito da temperatura na remoção de COT do efluente, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min).....	43
Figura 4.8 – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min).....	43
Figura 4.9 – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes temperaturas (em °C), usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L, $W_{cat.}/Q = 0,15$ g·min/mL e $t_{residência} = 30$ min).....	44
Figura 4.10 – Efeito do tempo de contato ( $W_{cat.}/Q$ em g·min/mL) na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L e $T = 60$ °C). ....	46
Figura 4.11 – Efeito do tempo de contato ( $W_{cat.}/Q$ em g·min/mL) na remoção de COT do efluente, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L e $T = 60$ °C). ....	46
Figura 4.12 – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat.}/Q$ em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L e $T = 60$ °C). ....	47
Figura 4.13 – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes tempos de contato ( $W_{cat.}/Q$ em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ , $[H_2O_2] = 3,52$ g/L e $T = 60$ °C). ....	48

Figura 4.14 – Efeito do tempo de residência na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL e T = 60 °C).....	49
Figura 4.15 – Efeito do tempo de residência na remoção e COT do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL e T = 60 °C).....	50
Figura 4.16 – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL e T = 60 °C). ....	50
Figura 4.17 – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes tempos de residência (em min), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL e T = 60 °C). ....	51
Figura 4.18 – Descoloração do efluente nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 – processo heterogêneo (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL, T = 60 °C t <sub>residência</sub> = 118 min) e descoloração do efluente pelo processo Fenton homogêneo para as mesmas condições operatórias (na ausência do catalisador, apenas com 0,20 mg Fe/L). ....	53
Figura 4.19 – Remoção de COT do efluente nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 – processo heterogêneo (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL, T = 60 °C t <sub>residência</sub> = 118 min) e remoção de COT do efluente pelo processo Fenton homogêneo para as mesmas condições operatórias (na ausência do catalisador, apenas com 0,20 mg Fe/L).....	53
Figura 4.20 – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para o ensaio nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL, T = 60 °C e t <sub>residência</sub> = 118 min). ....	54
Figura 4.21 – Taxa específica de consumo de oxigênio ao longo do tempo durante o processo Fenton heterogêneo usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90, T = 60 °C e t <sub>residência</sub> = 118 min).....	56
Figura 4.22 – Evolução da inibição da <i>Vibrio fischeri</i> das amostras retiradas ao longo da reação para tempos de contato de 5, 15 e 30 minutos (usando como catalisador o CA2, pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90, T = 60 °C e t <sub>residência</sub> = 118 min).....	56
Figura A.1 – Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização da dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) (pH = 3,0, T = 40 °C, W <sub>cat</sub> /Q = 0,15 g·min/mL e t <sub>residência</sub> = 30 min).....	69
Figura A.2 – Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,15 g·min/mL e t <sub>residência</sub> = 30 min).....	70
Figura A.3 – Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização do tempo de contato (W <sub>cat</sub> /Q em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L e T = 60 °C).....	70
Figura A.4 – Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,52 g/L, W <sub>cat</sub> /Q = 0,90 g·min/mL e T = 60 °C). ....	71

Figura A.5 – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de $H_2O_2$ (em g/L), usando como catalisador o zeólito (pH = 3,0, T = 40 °C, $W_{cat}/Q = 0,15 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ e $t_{residência} = 30 \text{ min}$ ). ....	72
Figura A.6 – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de $H_2O_2$ (em g/L), usando como catalisador o CA1 (pH = 3,0, T = 40 °C, $W_{cat}/Q = 0,15 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ e $t_{residência} = 30 \text{ min}$ ). ....	72
Figura A.7 – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de $H_2O_2$ (em g/L), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, T = 40 °C, $W_{cat}/Q = 0,15 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ e $t_{residência} = 30 \text{ min}$ ). ....	73
Figura A.8 – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, $[H_2O_2] = 3,52 \text{ g/L}$ , $W_{cat}/Q = 0,15 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ e $t_{residência} = 30 \text{ min}$ ). ....	73
Figura A.9 – Descoloração, remoção de COT e eficiência de uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ em $\text{g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ ), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, $[H_2O_2] = 3,52 \text{ g/L}$ e T = 60 °C). ....	74
Figura A.10 – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de $H_2O_2$ (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, $[H_2O_2] = 3,52 \text{ g/L}$ , $W_{cat}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ e T = 60 °C). ....	75
Figura B.1 – Isotérmicas de adsorção/desorção de $N_2$ para a amostra do catalisador fresca e usada após ensaio catalítico com os parâmetros otimizados. ....	76





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Caracterização de alguns efluentes gerados pela indústria têxtil. ....	5
Tabela 1.2 – Normas de descarga das águas residuais para o setor dos têxteis, excluindo o subsector dos lanifícios. ....	7
Tabela 2.1 – Exemplos de Processos de Oxidação Avançados utilizados no tratamento de efluentes. ....	10
Tabela 2.2 – Revisão bibliográfica de estudos realizados com recurso ao processo Fenton heterogêneo, em modo <i>batch</i> , para o tratamento de soluções coradas e outros compostos. ....	16
Tabela 2.2 – Revisão bibliográfica de estudos realizados com recurso ao processo Fenton heterogêneo, em modo <i>batch</i> , para o tratamento de soluções coradas e outros compostos - continuação. ....	17
Tabela 3.1 – Função dos produtos auxiliares de tingimento do efluente sintético. ....	22
Tabela 3.2 – Concentração estimada de cada componente usado na fase de tingimento das fibras acrílicas. ....	23
Tabela 4.1 – Características do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas. ....	33
Tabela 4.1 – Características do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas - continuação. ....	34
Tabela 4.2 – Massa de ferro total lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO <sub>5</sub> /CQO do efluente final, para os ensaios de otimização da dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	40
Tabela 4.3 – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO <sub>5</sub> /CQO do efluente final, para os ensaios de otimização da temperatura. ....	44
Tabela 4.4 – Tempos de residência usados para os ensaios de otimização do $W_{cat}/Q$ . ....	45
Tabela 4.5 – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO <sub>5</sub> /CQO do efluente final, para os ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ). ....	48
Tabela 4.6 – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO <sub>5</sub> /CQO do efluente final, para os ensaios de otimização do tempo de residência. ....	52
Tabela 4.7 – Percentagem de descoloração e remoção de COT, massa de ferro lixiviada durante o ensaio e correspondente percentagem do total inicial e razão CBO <sub>5</sub> /CQO, em estado estacionário, para as condições ótimas (processo heterogêneo e homogêneo). ....	55
Tabela 4.8 – Características do efluente têxtil antes e depois do processo Fenton heterogêneo, respetivas eficiências de remoção e valores máximos admissíveis previstos pela legislação em vigor. ....	57
Tabela B.1 – Características texturais da amostra de catalisador CA2 fresca e usada (após ensaio catalítico com os parâmetros otimizados), obtidas através da técnica de adsorção por N <sub>2</sub> . ....	75



## **SÍMBOLOS, ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS**

$a$  – absorvidade molar

Abs – Absorvância

AAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica

AB – Corante Alcian Blue-tetrakis

AR1 – Corante Acid Red 1

AR14 – Corante Acid Red 14

ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal

$b$  – Comprimento do feixe ótico (m)

$C$  – Concentração (g/L)

Cat – Catalisador

CA – Carvão Ativado

CI – Carbono Inorgânico (mg/L)

CT – Carbono Total (mg/L)

CV – Coeficiente de Variação (%)

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CBO<sub>5</sub> – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (mg O<sub>2</sub>/L)

COT – Carbono Orgânico Total (mg C/L)

CQO – Carência Química de Oxigénio (mg O<sub>2</sub>/L)

CSB – Corante Chicago Blue Sky

$d_p$  – Diâmetro de partícula (mm)

$E^0$  – Potencial de Oxidação (V)

$E_0$  – Energia de Ativação (J/mol)

ICP-AES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado

IV - Infravermelho

ITV – Indústria Têxtil e do Vestuário

$k$  – Constante cinética (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

$k_0$  – Fator pré-exponencial

l.d. – Limite de detecção

OII – Corante Orange II

PME – Pequenas e Médias Empresas

POA – Processo de Oxidação Avançado

ppm – Partes por milhão

p/p – Peso/peso

Q – Caudal de alimentação (mL/min)

R – Constante dos gases ideais (J/mol·K)

R6G – Corante Rhodamine 6G

RPA – Reator Contínuo Perfeitamente Agitado

RR M-3BE – Corante Reactive Red M-3BE

$S_{BET}$  – Área superficial obtida pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (m<sup>2</sup>/g)

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)

*SOUR* - Taxa Específica de Consumo de Oxigénio (mg O<sub>2</sub>/(g<sub>SSV</sub>·h))

SST – Sólidos Suspensos Totais (mg/L)

ST – Sólidos Totais (mg/L)

$t_{\text{reação}}$  – Tempo de Reação (min)

$t_{\text{residência}}$  – Tempo de Residência (min)

T – Temperatura (°C/K)

UV - Ultravioleta

VLE – Valor Limite de Emissão

VMA – Valor Máximo Admissível

*V. fischeri* – *Vibrio fischeri*

$W_{\text{cat}}$  – Massa de catalisador (g)

XPS – Espectroscopia de Fotoeletrões por Raios-X

# 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

As atividades domésticas e industriais são responsáveis pela geração de grandes quantidades de águas residuais, cujas descargas nos meios hídricos naturais sem tratamento prévio constitui um sério problema para o meio ambiente. Para além disso, o fato da água ser atualmente considerada como um bem precioso (e por vezes escasso) torna a sua reutilização quase imperativa. Consequentemente, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de águas residuais, de modo a atingir níveis de qualidade aceitáveis antes do momento de descarga, tem sido alvo de estudo no passado recente [1]. Com o intuito de minimizar o impacto ambiental que estas descargas provocam, foram impostos pelas autoridades competentes, valores limites de emissão (VLE) para as águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto [2]), de acordo com o que havia sido preconizado pelas diretivas europeias (Diretivas 76/464/CEE e 80/68/CEE).

A indústria têxtil é um exemplo de um setor industrial que usa, muitas vezes indiscriminadamente, elevadas quantidades de água. Uma vez que esta é empregue na maior parte das vezes como solvente, fazem geralmente parte da composição dos efluentes no momento de descarga, uma grande variedade de químicos, corantes e outros compostos tóxicos, usados nas diferentes etapas do processo de fabrico têxtil [3, 4]. Em Portugal, no caso das descargas provenientes da indústria têxtil, os valores máximos admissíveis (VMA) são impostos pela Portaria n.º 243/97 de 25 de junho [5].

A necessidade de dar cumprimento à legislação existente obriga, na maior parte dos casos, à adoção de tecnologias de tratamento de águas residuais com recurso a processos químicos, biológicos ou combinação destes dois. No entanto, estes métodos revelam-se muitas vezes ineficientes, dispendiosos e/ou geradores de quantidades apreciáveis de resíduos secundários [3].

De modo a ultrapassar alguns dos problemas evidenciados pelos processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis, estudou-se neste trabalho a possibilidade de aplicação de um processo de oxidação avançado (POA), o reagente de Fenton, ao tratamento de um efluente simulado proveniente da etapa de tingimento de uma indústria têxtil. Apesar de se tratar de um processo largamente estudado por diversos autores (*e.g.* [6, 7]), a sua aplicação na fase heterogênea e num reator contínuo perfeitamente agitado (RPA) constitui uma novidade neste campo.

O objetivo deste trabalho consiste na otimização dos parâmetros mais relevantes do processo Fenton, de modo a obter um efluente que dê cumprimento aos valores de descarga legalmente impostos no nosso país. Dadas as características do efluente em causa, e antecipando a dificuldade do seu tratamento, é também avaliada a sua biodegradabilidade, prevendo a possibilidade de incorporação desta etapa de oxidação química como tratamento prévio a uma etapa de degradação biológica, diminuindo desta forma as desvantagens que cada um destes processos apresenta individualmente e tornando o processo global mais atrativo para aplicação à escala real. É ainda avaliada a toxicidade do efluente, pelo teste de inibição da bactéria *Vibrio fischeri*, assim como a presença de determinados compostos no efluente final tratado (azoto total, fósforo total, ferro dissolvido, entre outros) após otimizados todos os parâmetros em análise.

## **1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO**

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 Capítulos, cada um associado ao conteúdo que se segue.

No Capítulo 1 é feita a apresentação do tema em estudo e do trabalho a desenvolver para atingir os objetivos propostos. É ainda realizada uma breve caracterização do setor têxtil, com especial relevância para a situação nacional, características e problemas ambientais associados aos efluentes gerados e legislação aplicável em Portugal.

No Capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica (estado da arte) dos trabalhos mais relevantes realizados com o reagente de Fenton, com especial atenção aos estudos desenvolvidos na fase heterogênea e em reatores contínuos, de interesse para o trabalho que aqui se apresenta.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho, nomeadamente os catalisadores testados e o efluente utilizado, assim como o procedimento experimental adotado e os diferentes métodos analíticos empregues para caracterização do efluente tratado.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de oxidação com reagente de Fenton na fase heterogênea, realizados no reator contínuo perfeitamente agitado. O extenso estudo paramétrico realizado para otimização do processo é aqui analisado e discutido.

Finalmente, no Capítulo 5, são enumeradas as principais conclusões obtidas e feita uma apreciação global do projeto, deixando ainda algumas sugestões de trabalhos futuros nesta área.

### **1.3. INDÚSTRIA TÊXTIL**

#### **1.3.1. SETOR TÊXTIL EM PORTUGAL**

A indústria têxtil e do vestuário (ITV) é um dos setores empresariais com maior representatividade e importância em Portugal, desempenhando um papel essencial em termos de emprego e peso na economia nacional. Os dados divulgados pela Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (ATP) em Maio de 2013 revelam que, no ano anterior, existiam em Portugal cerca de 11 000 empresas (individuais e sociedades) ligadas ao setor têxtil e do vestuário. Este valor é sinónimo de um volume de negócios de 5,8 milhões de euros anuais, representando 9% das exportações totais do nosso país e 20% do emprego da indústria transformadora [8].

Em Portugal, a ITV encontra-se quase totalmente concentrada em três regiões: Norte, Centro e Vale do Tejo, sendo que os distritos de Braga e Porto (Vale do Ave) representam, em conjunto, 80% do total de empresas existentes [8]. A tendência de ocupação espacial que estas unidades produtivas adotam, sobretudo nos grandes centros industriais, está relacionada com o aproveitamento de economias de localização: a partilha de recursos e capacidades permite o desenvolvimento coletivo de atividades que seriam difíceis de alcançar individualmente e que são essenciais para ter sucesso no ambiente concorrencial em que estas empresas se inserem. Este fato torna-se ainda mais proeminente se considerarmos que a maioria da ITV nacional é composta por PME [9].

#### **1.3.2. PROCESSO DE FABRICO E CARATERÍSTICAS DOS EFLUENTES GERADOS**

Na indústria têxtil, o processo de transformação da matéria-prima no produto final (vestuário, têxtil-lar, etc.) compreende um complexo ciclo de produção que se divide em várias etapas. De forma sumária, o processo envolve quatro etapas fundamentais, com início na fiação, passando depois pela tecelagem e acabamentos, sendo o último passo da cadeia ocupado pela indústria de confeções e vestuário (moldagem, gradeamento, corte e costura). Resumidamente, na primeira etapa é feita a preparação das fibras necessárias à produção de fios naturais, artificiais ou sintéticos, que constituem a matéria-prima para a etapa de tecelagem. Para além das fibras, o processo de fabrico envolve a utilização de químicos e produtos auxiliares, maioritariamente aplicados na etapa de acabamentos, e que possuem as mais diversas funções, entre elas: ajuste de pH dos banhos, melhoria da resistência mecânica das fibras,

amaciadores, surfactantes. Esta etapa, que compreende os processos de branqueamento, mercerização, impressão e tingimento, é responsável pela maior fatia de consumo de água, químicos e produtos auxiliares de toda a cadeia produtiva, o que resulta na produção de grandes quantidades de efluentes líquidos e resíduos sólidos [9].

A grande variedade de fibras, corantes e produtos químicos aplicados em cada fase do processo faz com que os efluentes gerados pela indústria têxtil apresentem elevada heterogeneidade nas suas características físico-químicas. Para além disso, a composição dos efluentes gerados sofre bastantes flutuações de dia para dia (ou até de hora para hora), uma vez o tipo de corantes usados e a natureza/concentração dos químicos aplicados depende bastante do tipo de fibra que se pretende processar [10].

De uma forma geral, os efluentes resultantes da indústria têxtil são caracterizados pelo pH, temperatura e alcalinidade elevados, coloração, presença de concentrações elevadas de compostos orgânicos, matéria não-biodegradável, substâncias tóxicas, detergentes, gorduras e óleos, bem como sólidos dissolvidos e suspensos. Os efluentes provenientes da fase de tingimento/acabamento apresentam, por norma, pH e temperatura elevados, cor intensa resultante da fixação incompleta dos corantes, baixa biodegradabilidade e valores médios de carência química de oxigénio (CQO) [10]. Apesar desta tendência, os valores destes parâmetros podem variar bastante, como demonstra a Tabela 1.1, onde se encontram discriminados alguns valores de diversos parâmetros que caracterizam diferentes efluentes têxteis.



**Tabela 1.1** – Caracterização de alguns efluentes gerados pela indústria têxtil.

pH	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	COT (mg C/L)	ST (mg/L)	SDT (mg/L)	SST (mg/L)	Fósforo Total (mg P/L)	Azoto Total (mg N/L)	NH <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Ref.
9,0	1000	300		2545					57	1,2			[6]
10,9		239-247				50-102							[11]
8,3	564	120	144	7508	7148	360	0,9-1,2	3,5-6,0	8,3		1749	1605	[7]
	495,0	127,5	174,7										[4]
9-11	400-1400	100-400			1500-4000	50-350							[12]

CQO – Carência Química de Oxigênio

CBO<sub>5</sub> – Carência Bioquímica de Oxigênio (5 dias)

COT – Carbono Orgânico Total

ST – Sólidos Totais

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

NH<sub>3</sub> – Azoto Amoniacal

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitratos

Cl<sup>-</sup> - Cloretos

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfatos

### 1.3.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO PORTUGUESA APLICADA AO SETOR

Apesar de se tratar de uma atividade bastante importante do ponto de vista socioeconómico, a indústria têxtil é responsável pela geração de uma grande quantidade de efluentes e resíduos. A negligência do seu tratamento antes do momento da descarga (no caso dos efluentes) ou da deposição (no caso dos resíduos sólidos) pode ser causador de sérios problemas no meio ambiente, sobretudo nas regiões em que esta atividade é mais intensa (como é o caso do Vale do Ave, por exemplo) [9] .

Os principais problemas da indústria têxtil estão relacionados com a poluição da água e do ar, assim como do elevado consumo energético na elevação da temperatura dos banhos e nos processos de secagem. A contaminação do ar resulta sobretudo da emissão de compostos orgânicos voláteis (COV), com origem nos solventes orgânicos usados, e de gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , associados à queima de combustíveis fósseis para a produção de energia térmica. A geração de resíduos sólidos também constitui um sério problema ambiental, sendo que a sua deposição em aterros sanitários deve ter em consideração as suas características e toxicidade.

No entanto, o problema ambiental mais preocupante está relacionado com a poluição de água, uma vez que o processo de fabrico têxtil requer grandes volumes desta, motivo pelo qual a maior parte das empresas se encontram situadas próximas de cursos de água. Para além do enorme consumo de água neste setor, que pode ir de 90 000 a 800 000  $\text{m}^3/\text{ano}$  em Portugal [13], o uso de químicos e corantes que acabam por não se fixar totalmente nas fibras, associados às impurezas intrínsecas à matéria-prima utilizada, são responsáveis pela geração de toneladas de água fortemente contaminada. A descarga descontrolada deste tipo de efluentes sem qualquer tipo de tratamento prévio tem como consequências, entre outros, os seguintes aspetos [14, 15]:

- Aumento da atividade biológica no meio recetor, uma vez que a presença de matéria orgânica no efluente é responsável pelo desencadeamento de processos de biodegradação, essencialmente aeróbios, que levam à diminuição do teor de oxigénio dissolvido no local da descarga e consequente morte de organismos aquáticos;
- Danos na fauna e flora local, causados pelas características alcalinas do efluente rejeitado;
- Subida dos níveis de salinidade e turvação do meio recetor, como consequência da grande quantidade de sólidos dissolvidos no efluente, com a possível proliferação de microrganismos e eutrofização do local de descarga;
- Problemas relacionados com a presença de cor na água, resultante dos corantes rejeitados durante o processo de tingimento. Uma vez que os corantes apresentam elevada estabilidade química e grande visibilidade mesmo em concentrações baixas,

impedem a utilização da água para determinados usos, nomeadamente para a produção de água potável ou para atividades de lazer. De fato, a ingestão de água com corantes pode representar riscos para a saúde pública uma vez que determinadas enzimas do corpo humano degradam o corante e são responsáveis pela produção de compostos carcinogénicos e mutagénicos. O contato com a pele pode também estar relacionado com o aparecimento de doenças como a dermatite;

- A presença de corantes pode ainda levar ao decréscimo de luz solar que penetra no meio aquático, afetando os fenómenos de fotossíntese e crescimento das plantas aquáticas.

Com o intuito de minimizar os impactes ambientais causados pelas descargas descontroladas destes efluentes no meio ambiente, foram fixados valores máximos admissíveis (VMA) para as descargas das águas residuais brutas provenientes do setor têxtil (excluindo o subsector dos lanifícios). A Legislação Portuguesa, através da Portaria n.º 243/97 de 25 de junho [5], prevê limites de descarga para os seguintes parâmetros: pH, CQO, CBO<sub>5</sub> e cor (Tabela 1.2).

**Tabela 1.2** – Normas de descarga das águas residuais para o setor dos têxteis, excluindo o subsector dos lanifícios (adaptado de [5]).

Parâmetro	Expressão dos resultados	Valor máximo admissível (VMA)
pH	Escala de Sorensen	5,5 – 9,0
CBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	100
CQO	mg O <sub>2</sub> /L	250
Cor	-	Não visível na diluição 1:40

Por norma, os valores máximos admissíveis dos parâmetros apresentados na Tabela 1.2 são largamente ultrapassados pelos efluentes têxteis (ver Tabela 1.1), pelo que a procura de tecnologias de tratamento eficientes torna-se fundamental.



# 2

## ESTADO DA ARTE

### 2.1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é responsável, por norma, pela produção de efluentes caracterizados pela elevada presença de compostos orgânicos complexos, matéria não biodegradável e/ou substâncias tóxicas [16], pelo que a aplicação dos processos convencionais de degradação biológica (como a utilização de lamas ativadas) é bastante condicionada pela presença de tais substâncias, responsáveis pela inibição dos microrganismos ativadores do processo de degradação [17]. Outros processos físico-químicos bastante comuns, como a coagulação/floculação, separação por membranas (ultrafiltração, osmose inversa, etc.) ou adsorção por carvões ativados, apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, não contribuindo para a sua completa eliminação [16].

O recurso a métodos que envolvam oxidação química, quando devidamente otimizados, constituem uma ótima solução para a mineralização dos contaminantes em  $H_2O$ ,  $CO_2$  e sais inorgânicos (ou outros compostos inofensivos do ponto de vista ambiental, caso a mineralização seja parcial). No entanto, verifica-se frequentemente, que os compostos não passíveis de serem biologicamente degradados podem também apresentar elevada estabilidade química e/ou resistência à mineralização [18, 19]. Para esses casos, torna-se imperativo o recurso a sistemas reativos muito mais eficazes do que os convencionalmente aplicados no tratamento de águas residuais [17].

Nas últimas décadas vários estudos (*e.g.* [17, 20]) sugerem a utilização dos chamados Processos de Oxidação Avançados (POA) como uma boa alternativa aos métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis. Os POA são todos baseados na mesma característica química: a formação de radicais hidroxilo ( $HO^\bullet$ ). Estes radicais constituem espécies altamente reativas, com elevado potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$  [21]) e que apresentam baixa seletividade no ataque às moléculas orgânicas, características que lhes permitem degradar uma grande variedade de compostos [22]. Para além disso, os POA apresentam grande versatilidade nos sistemas usados para a produção dos radicais hidroxilo

(Tabela 2.1), o que permite a seleção do método mais adequado consoante as características do efluente que se pretenda tratar [17].

**Tabela 2.1** – Exemplos de Processos de Oxidação Avançados utilizados no tratamento de efluentes (adaptado de [17]).

Processos Homogêneos		Processos Heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Fotocatálise)	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> ) (Fenton)	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Foto-Fenton)	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV			

No entanto, a seleção do sistema a utilizar deve ter em atenção o elevado custo dos reagentes (como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou O<sub>3</sub>), pelo que a sua aplicação deve ser preterida, sempre que possível, por outros processos mais económicos como são os de degradação biológica. Alternativamente, a combinação de um processo avançado de oxidação química antes e/ou depois da entrada do efluente num sistema biológico ou físico-químico pode revelar-se uma opção eficaz, tanto do ponto de vista ambiental como do ponto de vista financeiro [17, 23, 24].

O reagente de Fenton, um dos POA mais extensivamente estudado e aplicado ao tratamento de águas residuais [25], será o principal objeto de estudo deste trabalho, com particular destaque para a sua aplicação em sistemas heterogêneos.

## 2.2. FENTON HOMOGÉNEO

A reação de Fenton baseia-se na decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo Fe (II) em meio ácido, com formação de radicais hidroxilo altamente reativos, responsáveis pelo ataque e destruição da matéria orgânica presente em solução [7, 16]. Este processo envolve a transferência de eletrões entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um metal de transição, normalmente o ferro por ser bastante ativo [26, 27], que atua como catalisador (o qual está, no processo homogêneo, dissolvido no efluente a tratar).

Apesar do mecanismo do reagente de Fenton compreender uma complexa sequência de reações em meio aquoso, pode ser sumariamente descrito pelas equações 2.1 - 2.4, em que  $k$  é a constante cinética para cada passo (valores retirados da literatura e que variam de autor para autor) [7, 28].



O mecanismo e cinética da decomposição do  $H_2O_2$  pelo  $Fe^{2+}$  (ou pelo  $Fe^{3+}$ , sendo neste caso denominada de “reação tipo-Fenton”) tem sido bastante estudado e descrito por vários autores (*e.g.* [21, 26]), sendo que é geralmente aceite que a decomposição do peróxido de hidrogénio resulta de uma sequência de reações em que ocorre a regeneração cíclica do catalisador à medida que o  $H_2O_2$  é consumido (equações 2.1 e 2.3).

De seguida, os radicais hidroxilo formados (equação 2.1) são usados na destruição não-seletiva dos compostos orgânicos, resultando na sua mineralização parcial ou mesmo total (equação 2.5).



No entanto, estes radicais podem também participar em reação paralelas não desejadas, denominadas de reações de “*scavenging*”, em que são consumidos pelo próprio catalisador (equação 2.2) ou pelo peróxido de hidrogénio (equação 2.4), não se encontrando disponíveis para oxidar a matéria orgânica.

Assim sendo, a potencialidade do reagente de Fenton para o tratamento de efluentes é facilmente explicada, já que a sua utilização é extensível a uma grande variedade de compostos e a sua aplicação bastante simples - não requer nenhum equipamento/reagente especial e as reações ocorrem à pressão atmosférica e a temperaturas moderadas [29]. Apesar destas características, a eficiência do processo Fenton encontra-se bastante dependente da otimização de alguns parâmetros, nomeadamente da temperatura, do pH, da dose de peróxido de hidrogénio e da concentração de catalisador, sendo que as características/natureza do contaminante e a sua concentração também têm influência na cinética da reação.

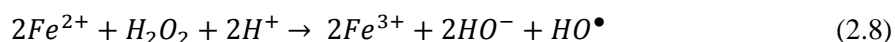
Genericamente, e conforme demonstra a lei de Arrhenius (equação 2.6), o aumento da temperatura de um determinado sistema conduz ao aumento da velocidade da reação:

$$k = k_0 \left( \frac{E_0}{RT} \right) \quad (2.6)$$

em que  $k$  é a constante cinética da reação,  $k_0$  o fator pré exponencial,  $E_0$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura absoluta. Segundo a equação 2.6, o aumento da temperatura do sistema é responsável pelo aumento da constante cinética da reação  $k$ , o que teoricamente afeta positivamente a degradação dos compostos orgânicos e a velocidade de geração dos radicais. No entanto, verificou-se que a utilização temperaturas demasiado elevadas no processo Fenton (acima de 50-70 °C) promove a decomposição térmica do  $H_2O_2$  em oxigénio e água (equação 2.7), diminuindo a taxa de produção dos radicais hidroxilo e consequentemente a eficácia global do processo (*e.g.* [22, 30]).



Outro parâmetro que influencia a produção de radicais  $HO^\bullet$  na reação de Fenton é o pH, sendo que vários autores (*e.g.* [28, 31]) demonstraram que a produção destes radicais livres é maximizada a pH ácido (usualmente entre 2 e 4). Walling (1975) [26] conclui que este fato está relacionado com a necessidade da existência de espécies  $H^+$  em solução que promovam a decomposição do  $H_2O_2$ , como o próprio autor demonstra na reação global simplificada do processo Fenton (equação 2.8).



Para valores de pH superiores a 4 a taxa de produção de radicais hidroxilo é afetada de duas formas: (1) pela precipitação do  $Fe^{3+}$  em  $Fe(OH)_3$ , que influencia negativamente a sua regeneração em  $Fe^{2+}$  [32]; (2) pela rápida decomposição do  $H_2O_2$  em espécies não reativas (equação 2.7) [33]. Por outro lado, para valores de pH demasiado baixos ( $pH < 2$ ) verifica-se que o excesso de iões  $H^+$  reage com o  $H_2O_2$  produzindo  $H_3O_2^+$ , que é bastante estável e não reage com o  $Fe^{2+}$ , impedindo assim a formação dos radicais hidroxilo. Adicionalmente, estes radicais podem também ser consumidos de forma indesejada pelo excesso de  $H^+$  (efeito “*scavenging*”) [34].



Na reação de Fenton a taxa de consumo  $H_2O_2$  não é proporcional à da formação de radicais livres, visto que parte do  $H_2O_2$  é decomposto em água e oxigênio (equação 2.7) ou consumido em reações paralelas de “*scavenging*” (equação 2.4). Como tal, é muito comum o uso de quantidades de peróxido de hidrogênio superiores à quantidade estequiométrica necessária para garantir a oxidação total da matéria orgânica presente em solução. No entanto, apesar do aumento da dose de oxidante influenciar positivamente a eficiência da remoção de compostos orgânicos, verifica-se frequentemente (*e.g.* [7, 34, 35]) a existência de uma quantidade ótima de oxidante a partir da qual a eficácia do processo não sofre alterações ou inclusive piora. De fato, a utilização de  $H_2O_2$  para além desse limite representa não só desperdício de oxidante, e consequentemente de dinheiro, como também promove o aparecimento das reações de “*scavenging*” (equação 2.4), em que há formação de outro radical ( $HO_2^\bullet$ ) cujo potencial de oxidação é significativamente inferior [29] ao do radical  $HO^\bullet$ . Nestes casos, a eficiência do processo pode até diminuir, uma vez que os radicais hidroxilo estão a ser consumidos de maneira indesejada, não se encontrando disponíveis para oxidar a matéria orgânica.

Como já foi anteriormente mencionado, o ferro atua como catalisador da reação ao ativar o peróxido de hidrogênio, dando origem aos radicais hidroxilo responsáveis pelo ataque às moléculas orgânicas. O uso de grandes concentrações de catalisador conduz ao aumento da velocidade de oxidação, já que mais radicais estão a ser gerados no mesmo espaço de tempo. No entanto, o recurso a concentrações demasiado elevadas de catalisador apenas torna o processo mais eficaz durante um curto período de tempo, ao fim do qual a excessiva presença de íons de ferro é causadora de reações de “*scavenging*” dos radicais  $HO^\bullet$  (equação 2.2) [26].

A eficiência e flexibilidade do reagente de Fenton na fase homogênea já foi provada no tratamento de efluentes provenientes das mais diversas atividades, nomeadamente da indústria farmacêutica, alimentar e de transformação de papel ou cortiça, sendo especialmente relevante para a indústria têxtil, uma vez que promove a descoloração dos efluentes oriundos das etapas de tingimento com relativa facilidade. Para além disso, o reagente de Fenton é também aplicado quando se pretende reduzir a percentagem de carga orgânica de um efluente, em termos de carência química de oxigênio (CQO) ou carbono orgânico total (COT), ou o seu grau de toxicidade, através da eliminação de compostos recalcitrantes presentes em solução [36].

## 2.3. FENTON HETEROGÊNEO

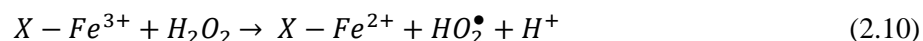
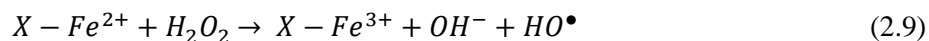
### 2.3.1. INTRODUÇÃO

Apesar da eficácia do processo Fenton estar devidamente comprovada e ser globalmente aceite, a sua aplicação em sistemas homogêneos acarreta algumas desvantagens. A utilização de elevadas

concentrações de íons ferro para catalisar a reação (por norma, 50-80 ppm) [37], muito acima do limite de 2 ppm (imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, para descarga de águas residuais em sistemas naturais) [2], obriga ao tratamento e/ou recuperação do catalisador presente no efluente antes do momento de descarga. Para além disso, o tratamento/remoção das lamas geradas (ricas em íons de ferro) requer grandes quantidades de químicos e mão-de-obra, tornando o processo complicado e pouco atrativo do ponto de vista económico [30, 38, 39].

Para minimizar as desvantagens evidenciadas pelo processo Fenton homogêneo, vários estudos têm sido realizados com processos heterogêneos, em que os íons de ferro ou óxidos de ferro se encontram incorporados numa matriz porosa. Desta forma, o catalisador mantém a sua capacidade de gerar radicais hidroxilo a partir da decomposição do  $H_2O_2$ , prevenindo a precipitação de hidróxido de ferro para o efluente tratado [40, 41]. Adicionalmente, a recuperação do catalisador sólido no final do tratamento pode ser conseguida por processos como a filtração ou sedimentação [42] quando o reator é operado em modo descontínuo (*batch*).

O mecanismo correspondente, semelhante ao do processo Fenton homogêneo, engloba a oxidação do  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  com obtenção dos radicais  $HO^\bullet$  (equação 2.9), seguido da regeneração do  $Fe^{2+}$  (equação 2.10),



em que o X representa a superfície do catalisador, onde os íons de ferro se encontram fixados [3]. As equações apresentadas resumem o processo de forma bastante simples, uma vez que a formação de radicais pode ocorrer por diferentes vias [38]. Paralelamente à oxidação catalítica observa-se ainda o efeito do fenómeno de adsorção, que pode ser mais ou menos preponderante consoante o suporte utilizado, tornando o processo globalmente mais complexo [43].

### 2.3.2. REATORES FECHADOS (MODO *BATCH*)

O processo Fenton heterogêneo também tem sido alvo de estudo por diversos autores ao longo dos últimos anos. Uma revisão dos trabalhos mais recentes nesta área revela a comprovada eficiência deste processo, tanto ao nível da descoloração e mineralização de soluções coradas, como no tratamento de efluentes têxteis complexos (simulados ou reais). A flexibilidade do processo Fenton heterogêneo é ainda comprovada pela existência de uma enorme variedade de materiais capazes de atuarem como

suporte da fase ativa, sendo possível adequar esta e outras variáveis do processo (pH, temperatura, etc.) à solução/efluente a tratar.

Neste sentido, e sendo este processo uma alternativa interessante ao tradicional processo Fenton homogêneo, Dantas *et al.* (2006) [6] avaliaram a possibilidade da sua aplicação ao tratamento de um efluente proveniente de uma fábrica têxtil (CQO = 1000 mg O<sub>2</sub>/L) situada no estado de Santa Catarina, Brasil, usando como catalisador um carvão ativado (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CA). Nos ensaios realizados anteriormente pelos mesmos autores na fase homogênea, foram alcançadas remoções de CQO próximas de 70%, usando uma concentração de peróxido de hidrogênio superior a 1000 mg/L e pH = 3. Nas condições operatórias de pH = 3,0, T = 25 °C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 500 mg/L e [Cat] = 300 g/L foi possível atingir 71% de remoção de CQO e descoloração ≈ 90%, atestando a elevada eficácia do processo heterogêneo, uma vez que apresenta reduzido consumo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (menos de metade da dose estequiométrica), possibilidade de operar à temperatura ambiente e menos sensibilidade a variações de pH. Para além destes aspetos, os autores verificaram que a lixiviação de ferro foi praticamente nula, o que invalida a possibilidade da presença de fenómenos homogêneos nos ensaios realizados na fase heterogênea e confirma a estabilidade do catalisador usado.

Mais recentemente, Idel-aouad *et al.* (2011) [30] estudaram a degradação e mineralização do corante Acid Red 14 (AR 14) em solução aquosa, usando como catalisador o Fe (II) fixado a um zeólito comercial (Fe(II)-Y Zeolite, área superficial S<sub>BET</sub> = 730 m<sup>2</sup>/g), cuja preparação foi realizada por permuta iónica. O corante selecionado, bastante utilizado na indústria têxtil, pertence à família dos corantes azo, cuja degradação é geralmente complicada devido à sua natureza e estrutura complexas. O estudo paramétrico realizado pelos autores demonstra que o processo Fenton é bastante eficaz na degradação e mineralização do corante AR 14. Nas condições operatórias ótimas (pH = 3,13 - 7,27, [Cat] = 15 g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 8,7 mM e T = 80 °C) e para uma concentração de corante em solução igual a 50 ppm, obtiveram descoloração total (> 99%) e elevado grau de mineralização (> 84%) da solução ao fim de apenas 6 minutos de reação. Em cada ensaio realizado foi determinada a concentração de iões de ferro no efluente tratado, sendo que os resultados demonstraram percentagens bastante reduzidas de lixiviação (abaixo de 0,2 mg/L), provando desta forma a estabilidade do catalisador e a possibilidade de reutilização. No entanto, e como demonstram os resultados obtidos numa série de 3 ensaios consecutivos realizados nas condições ótimas (100%, 99,8% e 93% de remoção de cor respetivamente), existe alguma perda de atividade do catalisador (principalmente no final da terceira utilização), pelo que a verdadeira capacidade de reutilização do catalisador em questão fica posta em causa.

Duarte *et al.* (2012) [44] avaliaram a eficácia do processo Fenton heterogêneo na remoção do corante azo Orange II (OII), usando como catalisador um carvão ativado comercial impregnado com ferro (7% p/p). Neste estudo foi dada especial atenção à influência do tamanho de partículas do catalisador na

eficácia global do processo, em termos de remoção de cor e carbono orgânico total (COT). Foram realizados ensaios com 4 diâmetros de partículas ( $d_p$ ) distintos: pó ( $d_p < 0,15$  mm),  $0,25 < d_p < 0,80$  mm,  $0,80 < d_p < 1,60$  e *pellets* ( $\approx 3 \times 5$  mm). As análises da caracterização físico-química demonstraram que a área superficial ( $S_{BET}$ ) aumenta à medida que o  $d_p$  diminui, e que a dispersão do ferro no suporte também é positivamente influenciada nesse sentido. Estas características texturais permitem explicar o melhor desempenho das partículas de menor dimensão na remoção de cor por processos de adsorção. Neste sentido, os autores demonstraram também que a atividade do catalisador no processo Fenton aumenta com a diminuição do tamanho de partículas utilizadas, o que indica que a eficiência do processo está dependente não só do fenómeno de adsorção, como também da dispersão dos íons de ferro na matriz porosa, e da competição entre fenómenos de transferência de massa e reação química. Independentemente destas conclusões, a descoloração total da solução nas condições ótimas ( $pH = 3$ ,  $[OII] = 0,1$  mM,  $[H_2O_2] = 6$  mM,  $[Cat] = 0,1$  g/L e  $T = 30$  °C) foi atingida para todos os  $d_p$  testados, embora com tempos de reação bastante distintos (por exemplo, 24 h para os *pellets* e apenas 2 h para o catalisador em pó). O grau de mineralização da solução, avaliado pela remoção de COT, demonstrou também conversões superiores deste parâmetro para o catalisador em pó ( $\approx 60\%$ ) quando comparado com os restantes tamanhos de partículas. No entanto, verifica-se que a diminuição do  $d_p$  provoca o aumento da lixiviação de ferro, comprometendo a atividade/estabilidade do catalisador. Este compromisso entre a atividade e a estabilidade do catalisador indica que o tamanho intermédio  $0,80 - 1,60$  mm é a melhor opção, verificando-se descoloração total ao fim de 3 h e 45% de remoção de COT, para valores de ferro lixiviado abaixo do valor limite de emissão (VLE) de 2 mg/L impostos pela legislação em vigor.

Na Tabela 2.2 encontram-se resumidos alguns dos estudos mais recentes realizados com Fenton heterogêneo, em reatores *batch*, com especial atenção para as condições operatórias otimizadas e respetivas remoções alcançadas.

**Tabela 2.2** – Revisão bibliográfica de estudos realizados com recurso ao processo Fenton heterogêneo, em modo *batch*, para o tratamento de soluções coradas e outros compostos.

Corante/ composto	Catalisador	Condições operatórias	Eficiências de remoção	Comentários adicionais	Ref.
Orange II (corante azo)	Saponite (17% Fe (p/p))	$T = 70$ °C   $pH = 3,0$ $t_{\text{reação}} = 4$ h $[OII] = 0,1$ mM $[H_2O_2] = 6$ mM $[Cat] = 90$ mg/L	Cor = 99% COT = 91%	Boas eficiências alcançadas também a temperaturas mais baixas	[38]

**Tabela 2.2** – Revisão bibliográfica de estudos realizados com recurso ao processo Fenton heterogêneo, em modo *batch*, para o tratamento de soluções coradas e outros compostos - continuação.

Corante/ composto	Catalisador	Condições operatórias	Eficiências de remoção	Comentários adicionais	Ref.
Orange II (corante azo)	Zeólito Fe/ZSM-5 (4,8% Fe (p/p))	T = 53 °C   pH = 5,2 t <sub>reação</sub> = 3 - 4 h [OII] = 0,1 mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 6 mM [Cat] = 200 mg/L	Cor ≈ 100% COT = 26%	Resultados obtidos ao pH da solução; Fe lixiviado bastante inferior a 2 mg/L	[45]
Rhodamine 6G (corante reativo azo)	Zeólito CuFeZSM-5 (1,7% Fe e 0,2% Cu (p/p))	T ≈ 50 °C   pH = 3,4 [R6G] = 0,1 g/dm <sup>3</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 40 mM [Cat] = 1 g/dm <sup>3</sup>	Cor = 100% (após 45 min) COT = 52% (após 2h)	Presença do cobre no catalisador permitiu alcançar maiores remoções	[46]
Paraquat (herbicida)	Carvão ativado (4% Fe (p/p))	T = 25 °C   pH = 3,0 t <sub>reação</sub> = 12 h [PQ] = 20 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 12,5 mM [Cat] = 1 g/L	CQO = 92% [PQ] = 100%	Adições sequenciais da dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e não de uma só vez	[47]
Acid Red 1 (corante azo)	Zeólito Fe-ZYT (0,8% Fe (p/p))	T = 30 °C   pH = 2,5 t <sub>reação</sub> = 60 min [AR1] = 50 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 16 mM [Cat] = 2,5 g/L	Cor = 99%		[41]
Reactive Red M-3BE (corante azo)	Fibras de carvão ativado (Fe@ACFs)	T = 50 °C   pH = 2,95 t <sub>reação</sub> = 30 min [RR M-3BE] = 50 µM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 30 mM [Cat] = 5 g/L	Cor ≈ 100%	Remoção de cor igual a 73% a pH neutro	[48]
Fenol	Nano esferas magnéticas (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MCN)	T = 10-60 °C pH = 3 - 9 t <sub>reação</sub> = 120 min [Fenol] = 210 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 40 mM [Cat] = 100 mg/L	[Fenol] > 95% CQO > 50%	CQO > 90% para pH ácido (e.g. pH = 3)	[49]

As elevadas eficiências observadas em todos os estudos encontrados na literatura, sobretudo na remoção de cor, são muitas vezes influenciadas pela utilização de soluções coradas e não um efluente real/simulado (cuja composição é globalmente mais complexa), e pelo fato do processo ser realizado em reatores fechados (*batch*), mas com tempos de reação por vezes longos. No entanto, a utilização de reatores descontínuos à escala industrial é frequentemente rejeitada por acarretar elevados custos de manutenção, nomeadamente na paragem e arranque do reator, obrigatórios entre cada ciclo de funcionamento. Para além disso, a necessidade de recolha das partículas de catalisador no final de cada ciclo poderá também ser um impedimento à utilização desta configuração à escala real.

### 2.3.3. REATORES CONTÍNUOS DE ENCHIMENTO (*PACKED-BED REACTORS*)

Em 2011, Karthikeyan *et al.* [7] analisaram a possibilidade de integração do processo de oxidação Fenton na fase homogênea com a fase heterogênea, utilizando para o efeito um reator contínuo de enchimento (reator em coluna). Esta abordagem surgiu da necessidade de evitar a formação de lamas resultantes da precipitação do hidróxido de ferro. Segundo os autores, a adição de uma matriz porosa após a etapa em fase homogênea seria capaz de prevenir a combinação de  $\text{Fe}^{3+}$  com o ião hidroxilo e, consequentemente, a formação de lamas. Para o estudo foi utilizado um efluente proveniente de uma indústria têxtil situada em Tamil Nadu, Índia ( $\text{CQO} = 564 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ,  $\text{CBO}_5 = 120 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ,  $\text{COT} = 144 \text{ mg C/L}$ ), e como catalisador um carvão ativado ( $S_{\text{BET}} = 379 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Nas condições operatórias ótimas do processo integrado ( $\text{pH} = 3,5$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{alimentação}} = 4 \text{ mM}$ ,  $[\text{Cat}] = 0,7 \text{ mM}$  e temperatura ambiente) foram atingidas remoções de  $\text{CQO} = 91\%$  (vs  $65\%$  para a fase homogênea apenas),  $\text{CBO}_5 = 83\%$  e  $\text{COT} = 83\%$  ao fim de se atingir o estado estacionário (4 horas). Adicionalmente, também se verificou que a razão  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$ , indicador da biodegradabilidade de águas residuais, aumentou consideravelmente ao longo da reação (inicialmente igual a 0,2, aumentando para 0,7 ao fim de 6 horas, correspondente ao tempo necessário para se atingir o estado estacionário).

Mesquita *et al.* (2012) [50] também utilizaram um reator tubular de enchimento em contínuo para a oxidação química de uma solução corada (corante azo Chicago Sky Blue - CSB), usando como catalisador um carvão ativado (Norit RX 3 Extra) preparado por impregnação com sulfato de ferro (II). Ensaio preliminares levados a cabo pelos autores, usando as mesmas condições operatórias, demonstraram que, no estado estacionário, a presença do suporte apenas (sem impregnação) em contato com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é responsável pela oxidação de apenas 10% do corante, em comparação com os 30% atingidos com o carvão ativado após impregnação com o precursor mencionado. Nas condições operatórias ótimas e após atingido o estado estacionário ( $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{CSB}]_{\text{alimentação}} = 0,012 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{alimentação}} = 2,25 \text{ mM}$ ,  $[\text{W}_{\text{Cat}}/\text{Q}] = 4,1 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$  e  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verificou-se 88% de descoloração da solução e 47% de remoção

de COT, sem perda significativa de atividade do catalisador após 3 ensaios consecutivos nas condições indicadas.

Um ano depois, Duarte *et al.* (2013) [4] também testaram a aplicabilidade do processo Fenton em reatores de enchimento usando como catalisador um carvão ativado impregnado com ferro, usando-se acetato de ferro (II) como precursor. Numa primeira fase foi testada a aplicabilidade do sistema no tratamento de uma solução corada com o corante Alcian Blue-tetrakis, alcançando-se em estado estacionário remoções de 93% para a cor e 54% para o COT, nas condições ótimas ( $\text{pH} = 2,5$ ,  $[\text{AB}]_{\text{alimentação}} = 0,01 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{alimentação}} = 30 \text{ mM}$ ,  $[\text{W}_{\text{Cat}}/\text{Q}] = 3,3 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$  e  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os autores verificaram que o pH desempenhava um papel preponderante na eficiência do processo, comprovado pelas remoções de cor de 60% para  $\text{pH} = 3$  e de 40% para  $\text{pH} = 4$ , mantendo os restantes parâmetros inalterados. No entanto, verificou-se, à semelhança de outros estudos, que para valores demasiado baixos de pH a quantidade de ferro lixiviada é maior, comprometendo desse modo a atividade/estabilidade do catalisador. Numa segunda fase do trabalho os autores usaram as mesmas condições operatórias no tratamento de um efluente proveniente da etapa de tingimento de fibras de algodão de uma indústria têxtil (Barcelos, Portugal). As remoções obtidas em estado estacionário,  $\text{COT} = 74\%$ ,  $\text{CQO} = 66\%$ ,  $\text{CBO}_5 = 73\%$  e  $\text{Cor} = 97\%$ , atestam a eficiência do processo Fenton heterogêneo aplicado a reatores contínuos tubulares (*packed-bed*).

#### 2.3.4. REATORES CONTÍNUOS PERFEITAMENTE AGITADOS (RPA)

Neste tipo de reator, considerado ideal no ramo da engenharia química, assume-se que a mistura completa da solução se atinge instantaneamente e de forma uniforme em todo o reator à medida que os elementos de fluido entram no mesmo. Deste modo, a corrente de saída apresenta, obrigatoriamente, a mesma composição que o conteúdo do reator. O tempo necessário para atingir o estado estacionário, em que se observa constância das propriedades (nomeadamente concentração) com o tempo, vai depender da geometria do reator e do caudal de alimentação da solução/efluente a tratar [1].

A utilização de um reator contínuo perfeitamente agitado (RPA), em que as partículas de catalisador se encontram confinadas num cesto poroso (por exemplo), pode evitar alguns dos problemas associados à utilização dos reatores de enchimento descritos na secção anterior, nomeadamente a formação e acumulação de bolhas de ar no leito que dificultam os fenómenos de transferência de massa, sobretudo no tratamento de efluentes fortemente carregados com matéria orgânica, conforme verificado por Duarte *et al.* (2013) [51]. Para além disso, o confinamento do catalisador num cesto permite a utilização de partículas de catalisador com diâmetros inferiores, promovendo o aumento da eficiência global do processo, como foi verificado anteriormente por Duarte *et al.* (2012) [44].

Uma revisão da literatura mostra que o número de trabalhos em que o processo Fenton é aplicado num RPA é ainda bastante reduzido, sendo que os trabalhos existentes são desenvolvidos na fase homogênea. O trabalho desenvolvido por Ramírez (2008) [52, 53] demonstra a possibilidade de remoção de cor quase completa ( $\approx 97\%$ ) de uma solução corada nas seguintes condições operatórias, após ser atingido o estado estacionário:  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{OII}]_{\text{alimentação}} = 0,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{alimentação}} = 0,4 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,06 \text{ mM}$ ,  $T \approx 60^\circ\text{C}$  e  $t_{\text{res}} = 40 \text{ min}$ . Apesar dos resultados obtidos se encontrarem bastante dependentes das condições operatórias empregues [53], sobretudo do parâmetro “tempo de residência”, é atestada a hipótese de aplicação do processo Fenton homogêneo a um RPA.

A utilização deste tipo de reatores apresenta vantagens evidentes, podendo constituir o passo seguinte no estudo do processo Fenton heterogêneo, uma vez que até à data, e que seja do conhecimento do autor, nenhum trabalho foi desenvolvido neste sentido.



# 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. MATERIAIS

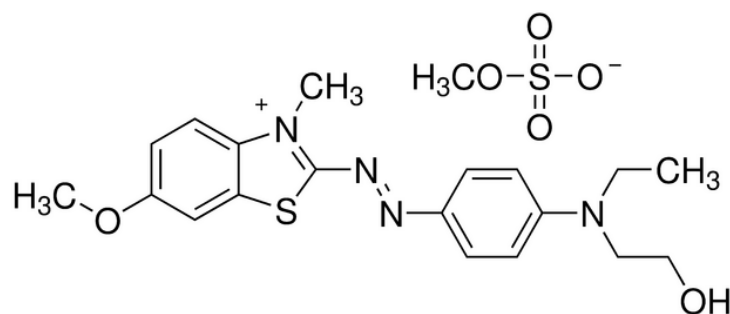
#### 3.1.1. EFLUENTE TÊXTEL SINTÉTICO

Uma vez que a composição dos efluentes têxteis é bastante variável no momento da sua descarga, optou-se por trabalhar com um efluente simulado. Para o efeito, torna-se essencial o conhecimento da quantidade de corantes e de produtos auxiliares utilizados nos banhos de tingimento de fibras sintéticas (no caso em estudo, fibras acrílicas), assim como o grau de fixação de cada produto na malha. Com estes dados, que foram recolhidos por C. Rodrigues [54] junto da tinturaria Erfoc – Acabamentos Têxteis S.A. (Vila Nova de Famalicão) e da empresa têxtil DyStar – Anilinas Têxteis Unipessoal Lda. (Porto), é possível prever a concentração de cada químico no efluente final e simulá-lo laboratorialmente.

##### 3.1.1.1. Corante

O corante básico Astrazon Blue FGGL 03 300%, com o nome Basic Blue 41 (segundo o Índice Internacional de Corantes), foi selecionado como modelo para este estudo uma vez que é frequentemente usado na indústria têxtil no tingimento de fibras acrílicas [54, 55] e portanto estará presente no efluente simulado. Trata-se de um corante cuja fórmula química é  $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$  (massa molar igual a 482,75 g/mol) e que apresenta um grupo cromóforo azo (Figura 3.1), sendo que os corantes que apresentam este grupo representam 60-70 % dos corantes sintéticos utilizados nesta indústria [16, 56].

Uma vez que a maioria dos corantes básicos apresentam estabilidade à hidrólise e são solúveis em meio aquoso, a sua completa remoção das águas residuais é geralmente bastante difícil e requer métodos de tratamento bastante eficazes [55, 57].



**Figura 3.1** – Estrutura molecular do corante Basic Blue 41 (adaptado de [58]).

### 3.1.1.2. Produtos Auxiliares de Tingimento

Para além do corante são também aplicados industrialmente outros produtos auxiliares, nomeadamente na fase de preparação da malha (ou tecido) para o tingimento. As principais características dos produtos utilizados na preparação do efluente sintético em estudo são apresentadas na Tabela 3.1.

Todos os produtos auxiliares de tingimento, assim como o corante, foram fornecidos pelas empresas Erfoc – Acabamentos Têxteis S.A. e DyStar-Anilinas Têxteis Unipessoal Lda.

**Tabela 3.1** – Função dos produtos auxiliares de tingimento do efluente sintético (adaptado de [54]).

Nome Comercial	Função
Sera Con N-VS	Gerador de ácido
Sera Sperse M-IW	Dispersante
Sera Tard A-AS	Retardante
Sulfato de Sódio	Eletrólito
Sera Lube M-CF	Anti-vinco/Lubrificante

### 3.1.1.3. Preparação do Efluente Simulado de Tingimento Têxtil de Fibras Acrílicas

Na Tabela 3.2 são apresentadas os diferentes produtos usados na fase de tingimento e as respetivas concentrações estimadas. Assumiu-se para o efeito que a razão entre a quantidade de fibra a ser tingida e a água utilizada no banho de tingimento é de 1:10 (kg/L). Para além disso, são também indicadas as percentagens desses produtos que não são fixados pelas fibras têxteis (e portanto são rejeitadas para a água residual), assim como a sua concentração no final de cada etapa e no efluente final global. Para a

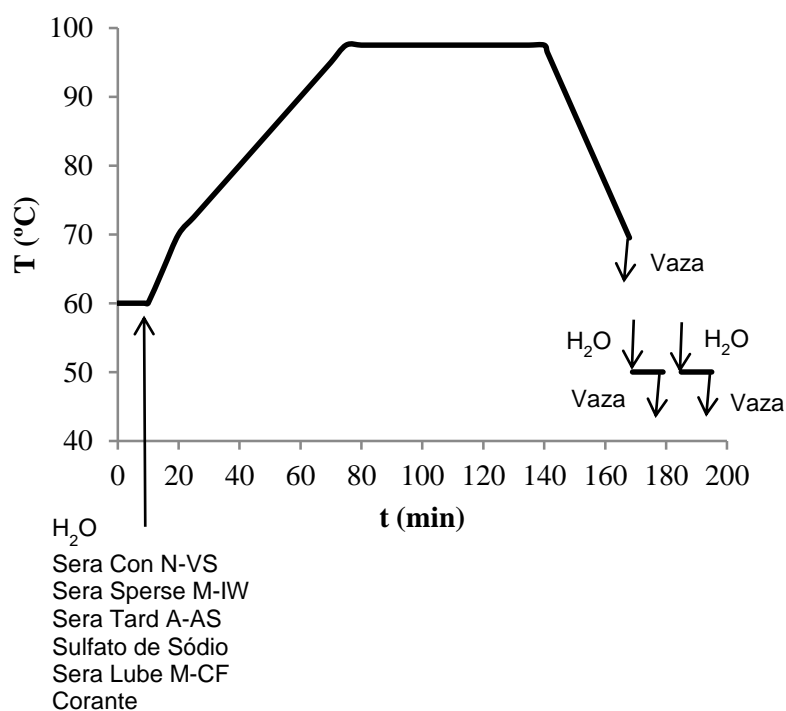
preparação do efluente simulado deu-se também relevância ao perfil de temperaturas do processo de tingimento bem como ao momento de adição de cada produto (Figura 3.2).

**Tabela 3.2** – Concentração estimada de cada componente usado na fase de tingimento das fibras acrílicas.

Produto de tingimento	Concentração na etapa de tingimento	Percentagem de rejeição	Concentração no efluente no final de cada etapa	Concentração no efluente final**
Sera Con N-VS	0,4 mL/L	100%	0,4 mL/L	0,13 mL/L
Sera Sperse M-IW	0,5 g/L	100%	0,5 g/L	0,17 g/L
Sera Tard A-AS	1 g/L	100%	1 g/L	0,33 g/L
Sulfato de Sódio	3 g/L	90%	2,7 g/L	0,90 g/L
Sera Lube M-CF	2 g/L	100%	2 g/L	0,67 g/L
Astrazon Blue FGGL 300% 03	1,5%*	5%	0,025 g/L	0,008 g/L

\* Corante/fibra (p/p).

\*\* Após etapa de lavagem com 2/3 de água (ver Figura 3.2).



**Figura 3.2** – Esquema do tingimento de fibras acrílicas (adaptado de [54]).

### 3.1.2. CATALISADORES

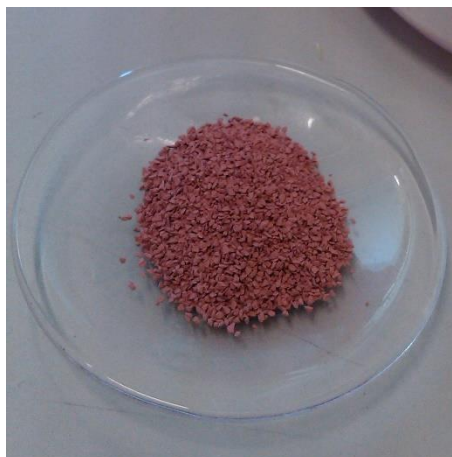
Para este estudo foram selecionados um catalisador comercial e dois sintetizados distintos: um zeólito e dois carvões ativados, respetivamente, cujas propriedades serão descritas de seguida. Os carvões ativados usados neste trabalho foram gentilmente preparados e cedidos pelo Professor F. J. Maldonado-Hódar (Departamento de Química Inorgânica, Faculdade de Ciências da Universidade de Granada, Espanha).

#### 3.1.2.1. Zeólito

A utilização de catalisadores na fase heterogênea, em que são usados zeólitos como suporte da fase ativa, tem apresentado resultados bastante promissores na degradação de vários compostos orgânicos com peróxido de hidrogénio [30, 46, 59, 60]. Estes alumino-silicatos hidratados são caracterizados pela sua estrutura regular, elevada área superficial e capacidade de acomodar uma grande variedade de iões positivos, entre eles o ferro, que tem especial interesse para o estudo em questão.

O zeólito utilizado (Figura 3.3), de nome comercial Alsi-Penta Fe/ZSM-5 (ref. FE-SH-27), possui uma quantidade de ferro igual a 4,8% (p/p), determinada por espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado (ICP-AES), com recurso a equipamento ICP Jobin Yvon Activa-M. As análises feitas por espectroscopia de fotoeletrões por raios-X (XPS), realizadas num equipamento de marca VG Scientific ESCALAB 200A, demonstraram que o ferro presente no suporte se encontra sobretudo na forma  $\text{Fe}^{3+}$ , resultante da presença de espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estruturalmente, este catalisador apresenta sobretudo microporos (com alguns mesoporos), sendo a sua área superficial, obtida através da adsorção física de  $\text{N}_2$  e utilizando a equação de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ), igual a  $265 \text{ m}^2/\text{g}$  [59].

O catalisador encontrava-se disponível no laboratório sob a forma de *pellets* com diâmetro de partículas ( $d_p$ ) superior a 3 mm, pelo que se procedeu à sua trituração com almofariz e pilão. De seguida procedeu-se à sua peneiração, de modo a obter partículas com diâmetro compreendido entre 0,8 a 1,6 mm, diminuindo assim a influência da resistência interna à transferência de massa (aumentado desta forma a eficácia catalítica) [44, 61].



**Figura 3.3** – Amostra do zeólito Alsi-Penta Fe/ZSM-5 ( $d_p = 0,8 - 1,6$  mm).

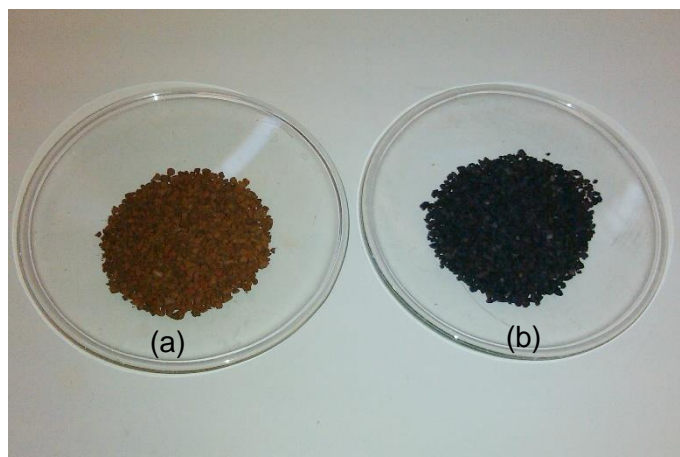
#### 3.1.2.2. Carvões Ativados

A utilização de carvões ativados (CA) para o tratamento de águas residuais tem-se revelado bastante promissora, quer quando os materiais são aplicados quer por si só (como adsorvente), ou como suporte para um catalisador [62]. O fato de se tratar de um material de reduzido custo, elevada porosidade e área superficial e estabilidade em meio ácido e básico, favorece a sua utilização como alternativa a outros materiais no processo Fenton heterogêneo [44]. Trabalhos desenvolvidos com diferentes carvões e metais de transição (*e.g.* [27, 44]) demonstraram que o ferro (fase ativa) e o CA comercial Norit RX 3 Extra (suporte) são uma boa escolha como catalisador para este tipo de processo.

Tendo em conta estes resultados e a disponibilidade dos materiais, foram preparados dois CA por impregnação (Figura 3.4): o primeiro usando acetato de ferro como precursor (CA1 de agora em diante), e o segundo preparado com nitrato de ferro (CA2).

Uma vez que o Norit RX 3 Extra é comercializado sob a forma de *pellets* ( $\sim 3 \times 5$  mm), as partículas foram moídas e peneiradas até obter  $d_p = 0,8 - 1,6$  mm e colocadas numa estufa a  $110^\circ\text{C}$ . Depois de secas, as amostras foram impregnadas com as diferentes soluções de ferro, por forma a obter-se uma concentração de ferro de 5% (p/p) nos catalisadores finais. Depois da impregnação as amostras voltaram a ser secas (na estufa a  $110^\circ\text{C}$ ) e posteriormente aquecidas numa atmosfera rica em He inerte, durante 2 horas a  $350^\circ\text{C}$ , para a decomposição do sal de ferro.

A caracterização dos materiais, realizada por adsorção de  $\text{N}_2$ , demonstrou que CA1 e CA2 possuem área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) igual a  $1160$  [51] e  $954 \text{ m}^2/\text{g}$ , respetivamente. Estruturalmente verifica-se a predominância de microporos em ambos as amostras e a presença simultânea das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  [51].

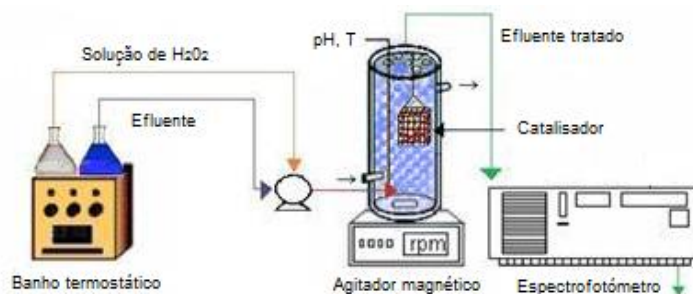


**Figura 3.4** – Amostras do CA1 (a) e CA2 (b) ( $d_p = 0,8 - 1,6$  mm).

### **3.2. INSTALAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS CATALÍTICOS**

Os ensaios foram realizados em contínuo num reator perfeitamente agitado (RPA), com capacidade igual a 0,92 L, provido de uma camisa de aquecimento ligada a um banho termostático Huber Polystat CC1 (Figura 3.5 e 3.6), possibilitando desta forma o ajuste e controlo da temperatura da reação. A monitorização da temperatura e pH do meio reacional era feita de forma contínua com recurso a um eléctrodo combinado WTW-Sentix 41 ligado a um medidor de pH WTW – Inolab pH 730. O reator encontrava-se ainda equipado com um agitador magnético VWR VS-C7, que possibilitava a rápida agitação (200 – 250 rpm) do efluente.

A alimentação do efluente e da solução de peróxido de hidrogénio (30% v/v, Chem-Lab) ao RPA era efetuada através de duas correntes por uma bomba peristáltica Gilson M312, que permitia o ajuste da velocidade de rotação na gama de 3 - 46 rpm, correspondendo estes valores a caudais entre 2,0 – 30, ml/min, respetivamente. Os frascos que continham os reagentes (cujo pH era previamente ajustado ao do ensaio com uma solução de  $H_2SO_4$  1 M) encontravam-se submersos num banho termostático Huber Polystat CC2, cuja temperatura nunca se encontrava acima de 50 °C, evitando desta forma a possível decomposição do peróxido de hidrogénio. O efeito da diluição de 1:2 que ocorre na entrada do reator, relativa à junção das duas correntes, foi tida em consideração para todos os cálculos. Foi também tido em consideração o nível de cada um dos frascos em todos os ensaios, comprovando que o caudal bombeado em cada corrente se mantinha igual e constante. O catalisador a ser usado em cada ensaio era pesado e colocado num recipiente poroso, com abertura inferior a 0,8 mm, impedindo assim a sua dispersão no reator.



**Figura 3.5** – Esquema da instalação experimental utilizada nos ensaios.



**Figura 3.6** – Instalação experimental com ensaio catalítico a decorrer (fotografia do autor).

O início de cada ensaio era realizado com o reator cheio com metade do volume preenchido com o efluente a tratar, sendo o restante volume preenchido com água destilada. Optou-se por iniciar a reação desta forma uma vez que adição da solução de peróxido de hidrogénio conduzia ao início indesejado do processo Fenton enquanto a solução presente no reator ainda se encontrava em aquecimento.

As amostras de efluente tratado eram periodicamente recolhidas em frascos de vidro para posterior análise de COT e ferro dissolvido, ao passo que as análises de absorvância e concentração de peróxido de hidrogénio eram realizadas instantaneamente. De modo a parar a reação nas amostras recolhidas para análise de COT, procedeu-se à adição de  $Na_2SO_3$  em excesso, uma vez que este composto consome instantaneamente todo o  $H_2O_2$  residual. No caso das amostras para análise de ferro dissolvido procedeu-se à adição de ácido nítrico de modo a evitar a precipitação do ferro até ao momento da análise. No final de cada ensaio (quando o estado estacionário já tinha sido atingido) era ainda recolhida uma amostra de cerca de 0,5 L para posterior análise de  $CBO_5$  e CQO, nas quais se elevou o pH a 12 (com NaOH 10 M) e a temperatura até 80 °C (durante 10 minutos). Este procedimento permite eliminar o peróxido de

hidrogénio em solução e também fazer precipitar o ferro dissolvido, que são interferentes nas referidas análises, procedendo-se depois à neutralização das amostras. Todas as amostras recolhidas eram guardadas no frigorífico até ao momento da sua análise.

No ensaio com as condições ótimas, para além de se avaliar os parâmetros acima mencionados, no final da reação também se avaliou a presença ou ausência de cor após diluição de 40 vezes, de modo a avaliar o cumprimento dos limites de descarga impostos pela Portaria nº. 243/97 de 25 de junho [5]. No decorrer do processo oxidativo nas condições ótimas, avaliou-se ainda a biodegradabilidade (determinada pelo consumo específico de oxigénio – *SOUR* ou *k'*), a toxicidade (medida pela inibição da bactéria *Vibrio fischeri*) e os parâmetros azoto e fósforo total. Para a realização da análise destes parâmetros (exceto a cor visível após diluição 1:40) a paragem da reação foi realizada do mesmo modo que o descrito anteriormente para a CQO e CBO<sub>5</sub>.

### 3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 3.3.1. AZOTO TOTAL

A determinação do azoto total foi realizada por digestão das amostras com persulfato de potássio a 110 °C durante 40 minutos numa autoclave (AJCosta), por forma a converter o azoto orgânico, azoto amoniacal e nitrito em nitrato (Método 4500-N C [63]). A quantificação do nitrato presente é feita utilizando sulfato de brucina, que reage com o nitrato em meio ácido, formando um complexo de cor amarelada cuja intensidade é medida por espectrofotometria de absorção molecular ao comprimento de onda de 410 nm (Método D992-71 [64]).

#### 3.3.2. BIODEGRADABILIDADE

A biodegradabilidade das amostras recolhidas no final do ensaio nas condições ótimas foi avaliada por respirometria, medindo a taxa de consumo de oxigénio (*k*) a 20 °C. Para o efeito, as amostras foram inoculadas com biomassa proveniente dum tanque de lamas ativadas da ETAR da Rabada (Santo Tirso), já adaptadas aos efluentes têxteis, sendo a concentração de oxigénio dissolvido das amostras registada durante 30 minutos com recurso a um medidor da marca YSI Incorporated, modelo 5300 B. A taxa específica de consumo de oxigénio (*SOUR* ou *k'*) foi calculada dividindo a taxa de decaimento do oxigénio dissolvido (mg O<sub>2</sub>/L·h), linear no período em questão, pela concentração de sólidos suspensos voláteis após a adição do inóculo (725 mg SSV/L) [63].



### 3.3.3. CARATERIZAÇÃO TEXTURAL DO CATALISADOR

A caraterização textural foi realizada por adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, usando um equipamento Autosorb1 da Quantachome. Antes de se medirem as isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, as amostras foram degaseificadas a 110 °C e em vácuo (10 – 6 mbar) durante a noite. As isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> foram analisadas pela equação BET (para P/P<sub>0</sub> <0,10), a partir da qual a área superficial (S<sub>BET</sub>) foi obtida. Para caraterizar a microporosidade das amostras aplicou-se a equação de Dubinin – Radushkevich (equação 3.1) [65]:

$$W = W_0 \exp \left[ \left( -\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

em que  $W$  é a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido à pressão relativa  $P/P_0$ ,  $W_0$  o valor que limita o enchimento dos microporos (volume de microporos),  $A$  o potencial de adsorção dado por  $A = RT \ln P_0/P$ ,  $\beta$  o coeficiente de afinidade (0,33 para N<sub>2</sub>) e  $E_0$  a energia de adsorção caraterística. De seguida, o tamanho médio dos microporos ( $L_0$ ) foi obtido através da equação de Stoeckli (equação 3.2) [66]:

$$L_0 = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad (3.2)$$

### 3.3.4. CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO (CBO<sub>5</sub>)

A CBO<sub>5</sub> determina a quantidade de oxigénio (avaliada com recurso a uma sonda WTW Cellox 325 e um medidor WTW Oxi 703) consumida pelos microrganismos para oxidar a matéria orgânica biodegradável. A determinação deste parâmetro foi realizada segundo o Método 5210 B [63], que consiste no cálculo da diferença entre a concentração de oxigénio dissolvido inicial e final nas amostras (após um período de incubação de 5 dias, à temperatura de 20 °C numa estufa Mermmet, modelo 854 Schwarbach).

A quantificação da CBO<sub>5</sub> em águas residuais requer geralmente uma diluição prévia das amostras, sendo que o fator de diluição usado em cada amostra foi tido em conta para a determinação deste parâmetro.

### 3.3.5. CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (CQO)

A CQO é o parâmetro que determina a quantidade de oxidante necessária para oxidar os compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis de um efluente. A determinação da CQO foi efetuada segundo o Método 5220 D [63], que consiste na determinação da quantidade de dicromato de potássio (P.A., Merck) que é reduzido pelos compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis, num digestor de fluxo fechado à temperatura de 150 °C (Thermoreactor TR 300 da Merck), durante 2 horas. No final da digestão, a quantificação do crômio que reagiu com a matéria orgânica e inorgânica oxidável é realizada por espectrofotometria (Spectroquant Nova 60).

### 3.3.6. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A análise do carbono orgânico total representa um método rápido de avaliação do grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente. A determinação do COT foi realizada com recurso a um aparelho Shimadzu – 5000A, modelo TOC-5000 CE, em que a amostra é cataliticamente oxidada a CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 680 °C num leito de platina. Após esta fase, o CO<sub>2</sub> é transportado por uma corrente de ar até ao detetor IV para determinação da sua concentração, sendo esta relacionada com o Carbono Total (CT). Numa última fase, a amostra é novamente injetada no aparelho, sendo desta vez acidificada com ácido fosfórico, convertendo desta forma os carbonatos e bicarbonatos em CO<sub>2</sub>, que é novamente quantificado e que corresponde ao Carbono Inorgânico (CI) da amostra. A concentração de COT é depois obtida pela diferença entre o CT e o CI.

Os valores de COT adquiridos representam o resultado da média de pelo menos duas medições, e apenas os resultados que apresentassem um coeficiente de variação (CV) <3% foram considerados válidos.

### 3.3.7. COR

A determinação da cor do efluente ao longo de cada ensaio foi realizada com recurso à técnica de espectrofotometria de absorção molecular Visível. Foram recolhidas várias amostras do efluente tratado ao longo da reação sendo estas imediatamente colocadas numa célula de quartzo. A leitura dos valores de absorvância foi realizada utilizando um espectrofotómetro Helios Gamma, modelo 9423 UVG 1002E, no comprimento de onda de 610 nm, correspondente ao comprimento de onda máximo de absorção do efluente sintético.

Uma vez que a absorvância das águas residuais varia com o pH [54], a leitura da absorvância da amostra inicial (efluente sintético não tratado) foi sempre realizada ao pH da reação, possibilitando assim estabelecer a relação  $Abs/Abs_0$ .

### 3.3.8. FERRO DISSOLVIDO

A análise da concentração de ferro dissolvido nas amostras recolhidas ao longo de cada ensaio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), utilizando um espectrofotômetro UNICAM 939/959 (Método 3111 B [63]). A quantificação deste parâmetro é bastante útil para determinar a percentagem de lixiviação do catalisador, avaliando-se deste modo o seu grau de fixação ao suporte em questão (estabilidade) e a possibilidade de reutilização.

Para o efeito, a amostra de efluente tratado é aspirada e exposta a uma chama (cuja temperatura oscila entre 2000 e 3000 K) e a uma fonte luminosa diretamente direcionada para esta. A radiação que atravessa a chama no momento em que a amostra é aspirada é absorvida de forma seletiva, sendo a variação de intensidade luminosa registada por um detetor. Este aparelho converte a alteração da intensidade luminosa causada pela absorção de radiação em absorvância, seguindo os princípios da lei de Lambert-Beer – a absorvância de uma substância é diretamente proporcional ao comprimento do feixe ótico  $b$  que atravessa a amostra e da sua concentração  $C$  (equação 3.3) [67],

$$Abs = abC \quad (3.3)$$

em que  $a$  é uma constante denominada de absorvidade (quando  $C$  vem em g/L).

Deste modo, com uma curva de calibração de *Absorvância vs Concentração* é possível determinar a concentração de ferro (mg/L) presente em cada amostra. A absorvância de cada amostra foi medida três vezes em todos os ensaios e apenas os resultados com CV <2% foram validados.

### 3.3.9. FÓSFORO TOTAL

Para a determinação do fósforo total foi realizada uma digestão ácida com persulfato de amónio, de modo a converter todo o fósforo em ortofosfato (fósforo dissolvido). Procedeu-se posteriormente à adição de molibdato de amónio que reage com o ortofosfato em meio ácido para formar ácido fosfomolibdico, que é reduzido pela adição de ácido ascórbico, originando um composto de cor azul

(Método 4500-P E [63]). A intensidade da cor deste composto foi lida num espectrofotômetro Unicam ao comprimento de onda de 880 nm.

### 3.3.10. PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

A quantificação do peróxido de hidrogénio presente nas amostras foi realizada segundo o procedimento descrito por Sellers [68] por se tratar de um método simples e rápido. O método consiste na medição da intensidade da cor amarela-laranja do complexo resultante da reação que ocorre entre o peróxido de hidrogénio e o oxalato de titânio, para o comprimento de onda máximo de 400 nm. As medições foram efetuadas num espectrofotômetro Helios Gamma, modelo 9423 UVG 1002E, e verificou-se ainda que o azul das amostras (devido à presença do corante) não absorve ao comprimento de onda mencionado.

### 3.3.11. PH

A medição do pH foi realizada com recurso a um elétrodo combinado WTW-Sentix 41 ligado a um medidor de pH WTW – Inolab pH 730 (Método 4500 H<sup>+</sup> B [63]). A calibração do aparelho foi realizada semanalmente de acordo com as instruções do manual de utilização.

### 3.3.12. SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDO SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

A determinação dos SST é feita por filtração sob vácuo usando um filtro de fibra de vidro de porosidade de 1,2 µm (Albert) previamente lavado e seco a 105 °C até peso constante (Método 2540 B [63]). Os SSV são referentes à fração perdida por calcinação dos SST. A sua determinação é realizada por calcinação (a 550 °C durante 2 horas) do resíduo resultante dos SST, com posterior arrefecimento (num exsiccador) e pesagem (Método 2540 E [63]).

### 3.3.13. TOXICIDADE

A toxidade do efluente foi avaliada pelo teste de inibição da bactéria *Vibrio fischeri* de acordo com a Norma ISO 11348-3 [69]. Após neutralização das amostras para pH ~ 7 com HCl ou NaOH 1 M, estas foram colocadas em contato com as bactérias *V. fischeri* a 15 °C e a bioluminescência registada após 5, 15 e 30 minutos num analisador Microtox 500.

## 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE SIMULADO DE TINGIMENTO TÊXTEL DE FIBRAS ACRÍLICAS

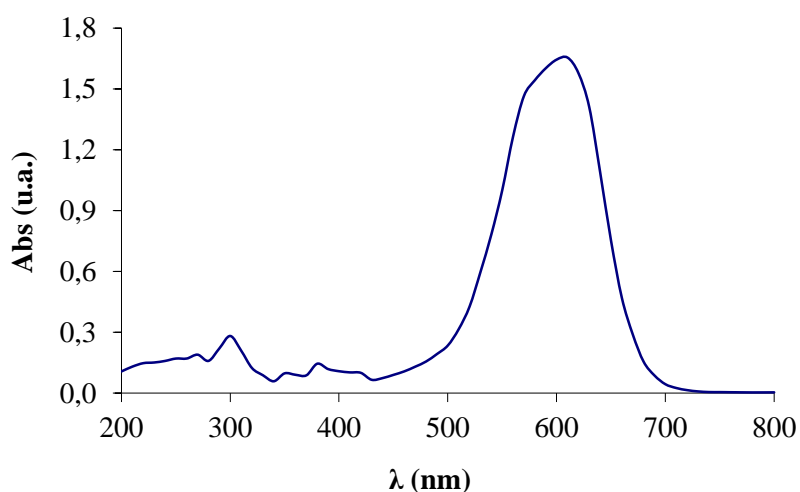
As principais características do efluente sintetizado encontram-se resumidas na Tabela 4.1. O efluente simulado apresenta uma concentração significativa de compostos orgânicos (CQO e COT) e biodegradabilidade quase nula (razão  $CBO_5/CQO$  bastante inferior ao valor de referência de 0,4 [1]). Para além da concentração considerável de compostos orgânicos o efluente apresenta ainda elevada toxicidade, comprovada pelos valores de inibição da bactéria *Vibrio fischeri*. A cor do efluente (azul intenso) foi lida ao comprimento de onda máximo ( $\lambda_{máx}$ ) de 610 nm, como demonstra o espectro UV/Visível (Figura 4.1).

**Tabela 4.1** – Características do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas (adaptado de [54]).

Parâmetro	Valor
pH	6,8
Azoto Total (mg N/L)	16,4
Fósforo Total (mg P/L)	0,20
CQO – Carência Química de Oxigénio (mg O <sub>2</sub> /L)	828,1
$CBO_5$ – Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O <sub>2</sub> /L)	<1,0
COT – Carbono Orgânico Total (mg C/L)	334,1
Sulfatos (mg/L)	598,0
Cloretos (mg/L)	44,1

**Tabela 4.1** – Características do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas (adaptado de [54]) - continuação.

Parâmetro	Valor
<i>SOUR</i> ou $k'$ (mg $O_2$ /(gssv·h))	<0,2
$CBO_5/CQO$	<0,001
Absorvância ao $\lambda_{máx}$ (u.a.)	1,592
Cor após diluição 1:40	Visível
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 5 min. (%)	94,0
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 15 min. (%)	96,0
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 30 min. (%)	97,0

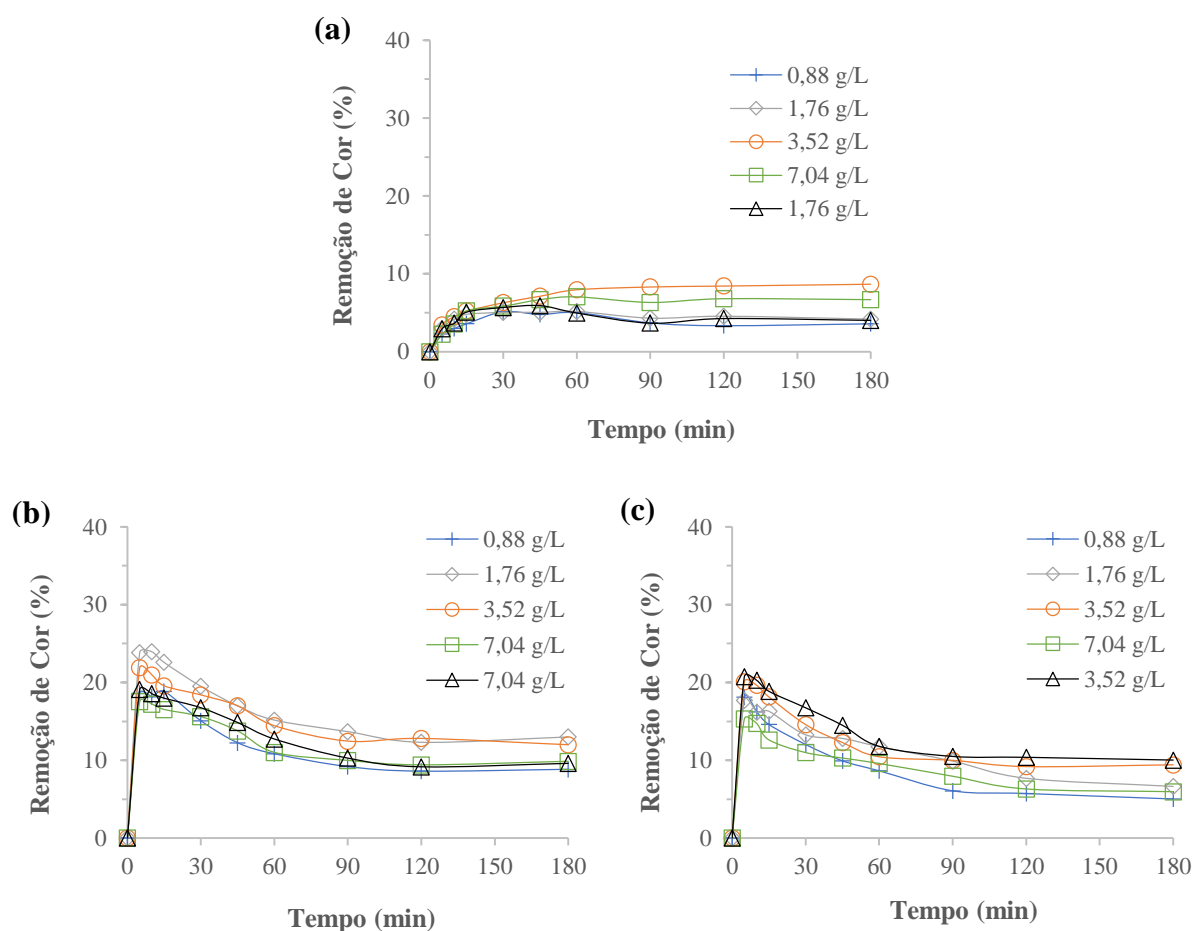
**Figura 4.1** – Espectro UV/Visível do efluente simulado de tingimento têxtil de fibras acrílicas.

## 4.2. SELEÇÃO DO CATALISADOR / OTIMIZAÇÃO DA DOSE DE $H_2O_2$

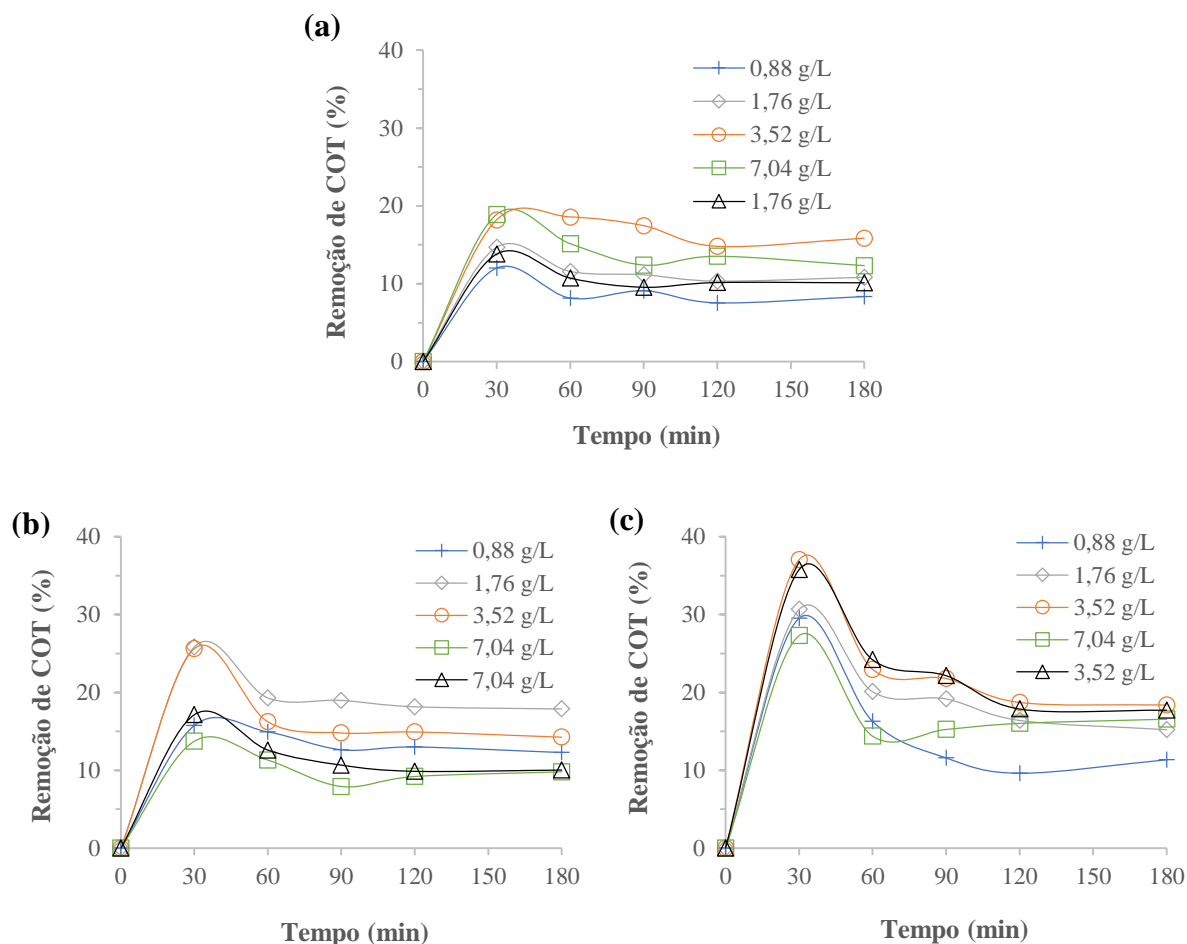
A primeira fase do estudo paramétrico, realizado com o intuito de otimizar o processo Fenton heterogêneo num RPA, consistiu na execução de ensaios catalíticos com os 3 catalisadores referidos anteriormente (ver subcapítulo 3.1.2), fazendo variar a dose de peróxido de hidrogénio à entrada do reator (uma vez que a dose ótima geralmente depende do catalisador empregue). Pretendeu-se assim avaliar qual o melhor dos materiais disponíveis. Para cada catalisador testado foram realizados 5 ensaios

consecutivos utilizando as mesmas condições operatórias ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,15 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mL}$  e  $t_{\text{residência}} = 30 \text{ min}$ ), exceto a dose de peróxido de hidrogénio. O diâmetro de partículas ( $0,80 < d_p < 1,60 \text{ mm}$ ) foi selecionado tendo em consideração os resultados obtidos anteriormente por Duarte *et al.* [44] (ver subcapítulo 2.3.2). Adicionalmente (no presente subcapítulo apenas), o último ensaio de cada série corresponde à repetição das condições aplicadas no primeiro ensaio da mesma, de modo a avaliar a reprodutibilidade dos ensaios e consequente estabilidade do catalisador, conforme abaixo referido.

Os resultados obtidos ao longo do tempo nas 3 séries de ensaios, em termos de remoção de cor e de COT, estão representados nas Figuras 4.2 e 4.3, respetivamente. Os valores da dosagem de peróxido de hidrogénio apresentados nos gráficos e tabelas ao longo deste estudo paramétrico dizem respeito à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em  $\text{g/L}$ ) à entrada do reator, sendo que estes já têm em consideração a diluição de 1:2 relativa à junção das correntes do efluente e da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que aí ocorre, e que são alimentadas a caudais iguais.



**Figura 4.2** – Efeito da dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em  $\text{g/L}$ ) na descoloração do efluente, usando como catalisador: zeólito **(a)**, CA1 **(b)** e CA2 **(c)** ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,15 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mL}$  e  $t_{\text{residência}} = 30 \text{ min}$ ).



**Figura 4.3** – Efeito da dose de  $H_2O_2$  (em g/L) na remoção de COT do efluente, usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) ( $pH = 3,0$ ,  $T = 40\text{ }^{\circ}C$ ,  $W_{cat}/Q = 0,15\text{ g}\cdot\text{min/mL}$  e  $t_{residência} = 30\text{ min}$ ).

As curvas de remoção de cor presentes na Figura 4.2 e 4.3 permitem constatar que o material utilizado como suporte da fase ativa (ferro) tem alguma influência no mecanismo global da reação. De fato, verifica-se que a elevada área superficial dos carvões ativados ( $S_{BET} = 1160$  e  $954\text{ m}^2/\text{g}$  para o CA1 e CA2, respetivamente), poderá ser responsável pelo pico de remoções observado nos primeiros 30 minutos de reação (Figuras 4.2-b, 4.2-c, 4.3-b e 4.3-c). Este aumento brusco das remoções sugere a existência de fenómenos de adsorção (caraterísticos dos carvões ativados) em coexistência com os de oxidação [44]. No entanto, verifica-se que após esgotada a capacidade adsortiva do material, dá-se a diminuição progressiva das eficiências de remoção, tanto de cor como de COT, e passados cerca de 120 minutos atinge-se o estado estacionário. Uma vez que a área superficial do zeólito ( $S_{BET} = 265\text{ m}^2/\text{g}$ ) é bastante inferior à dos carvões ativados, o fenómeno de adsorção não é tão relevante para este material, como se pode verificar na Figura 4.3-a e sobretudo na Figura 4.2-a.

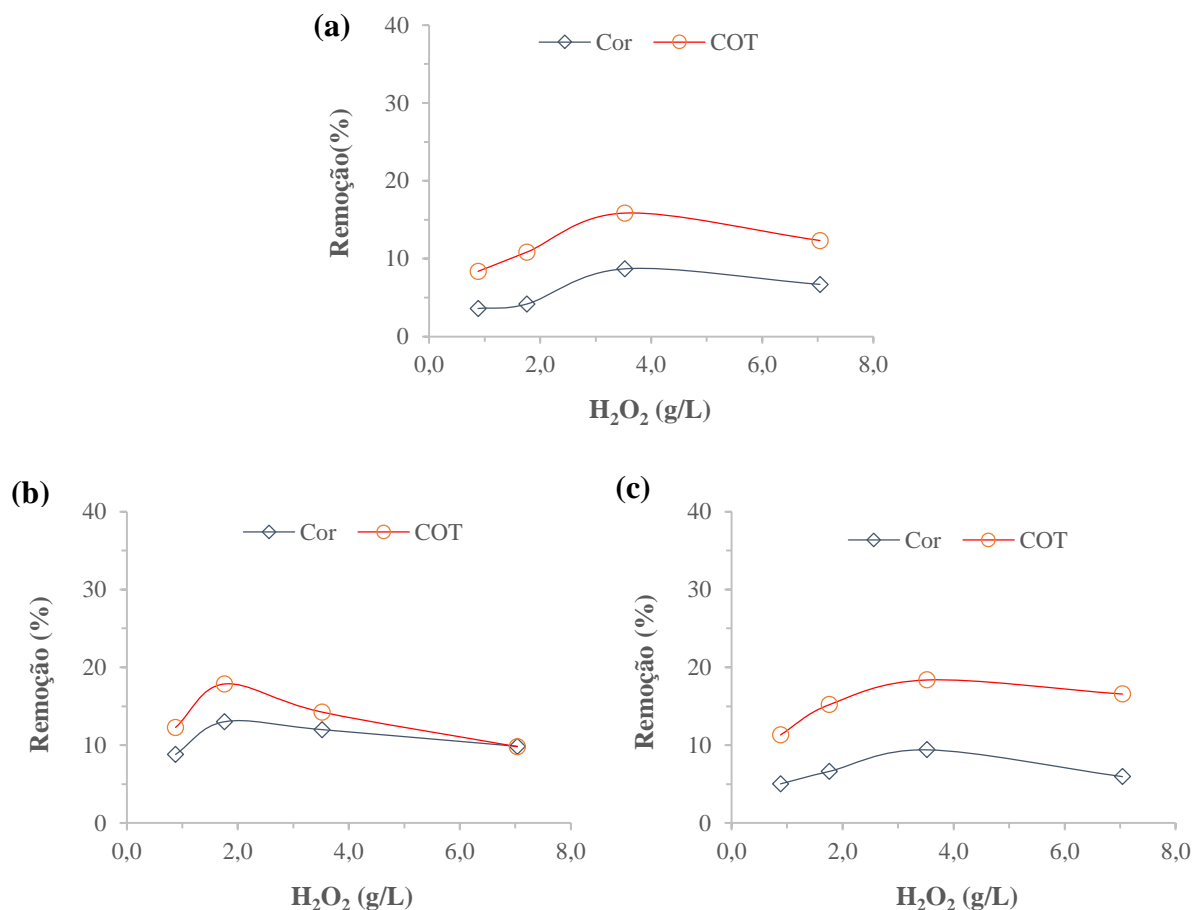


A dose de  $H_2O_2$  aplicada no processo Fenton deve estar relacionada com as características da solução a tratar e do catalisador empregue. No caso de efluentes complexos, é frequente o uso do valor inicial de CQO como referência para o cálculo da quantidade estequiométrica de  $H_2O_2$  necessária para mineralizar, teoricamente, a totalidade da matéria orgânica existente [36, 70]. O uso de concentrações de  $H_2O_2$  demasiado reduzidas pode implicar baixas eficiências do processo, uma vez são geradas quantidades insuficientes de radicais hidroxilo. Por outro lado, o excesso de peróxido de hidrogénio pode favorecer o aparecimento de reações indesejadas de “*scavenging*” (equação 2.4). Percebe-se assim que a otimização da quantidade de  $H_2O_2$  aplicada no processo Fenton é essencial, já que esta tem um impacto significativo na sua eficiência e custo global. Apesar da maioria dos autores verificar que a dose de  $H_2O_2$  necessária é, por norma, igual [39] ou superior à estequiométrica [50], também já foi reportada a utilização de doses inferiores a esta [36], o que indica que a otimização deste parâmetro também depende fortemente das características do efluente/solução a tratar e dos objetivos finais (por exemplo, pode-se reduzir o consumo de oxidante com vista a diminuir o custo do processo, podendo neste caso o objetivo final passar simplesmente por um aumento de biodegradabilidade do efluente para posterior tratamento biológico). Para o caso, fez-se variar a dose de  $H_2O_2$  à entrada do reator com valores entre 0,88 e 7,04 g/L, correspondentes a 0,5 e 4 vezes a dose estequiométrica, respetivamente.

Os resultados obtidos para a remoção de cor e COT são novamente apresentados na Figura 4.4. De notar que estes resultados dizem respeito às remoções alcançadas após ter sido atingido o estado estacionário do sistema, e que, dependendo do ensaio, pode corresponder a 4 - 6 vezes o tempo de residência.

Os ensaios catalíticos demonstraram a existência de uma dose ótima de  $H_2O_2$ , que é igual à estequiométrica para o CA1 (Figura 4.4-b), e o dobro desta para o zeólito (Figura 4.4-a) e CA2 (Figura 4.4-c). Os resultados indicam eficiências bastante semelhantes entre os 3 materiais, com remoção de cor nas condições ótimas igual a 9% para o zeólito e CA2, sendo ligeiramente superior para o CA1 (13%). Relativamente à remoção de COT, os carvões ativados apresentam resultados ligeiramente superiores (18%) face aos obtidos com o zeólito (16%) nas condições ótimas de cada material. As baixas remoções alcançadas fazem prever a dificuldade de tratamento do efluente em causa, de difícil mineralização, e com compostos responsáveis pela coloração bastante recalcitrantes. Os resultados obtidos chegam a aparentar ser contraditórios quando comparados com outros estudos realizados na área do Fenton heterogêneo (*e.g.* [30, 50]), em que as percentagens de descoloração do efluente/solução são globalmente bastante maiores e, quase sempre, superiores às de COT (independentemente de otimizadas as condições do processo ou não). Dadas as características do efluente em causa, este fenómeno pode ser explicado: (1) pela existência de compostos orgânicos no efluente têxtil para além de corantes; (2) pelo fato dos radicais  $HO^\bullet$  serem não-seletivos no ataque às espécies presentes no meio reacional [22, 50]; (3) pelo fato dos compostos responsáveis pela coloração do efluente aqui empregue poderem ser bastante recalcitrantes; (4) porque em muitos dos estudos reportados na literatura se parte de soluções contendo

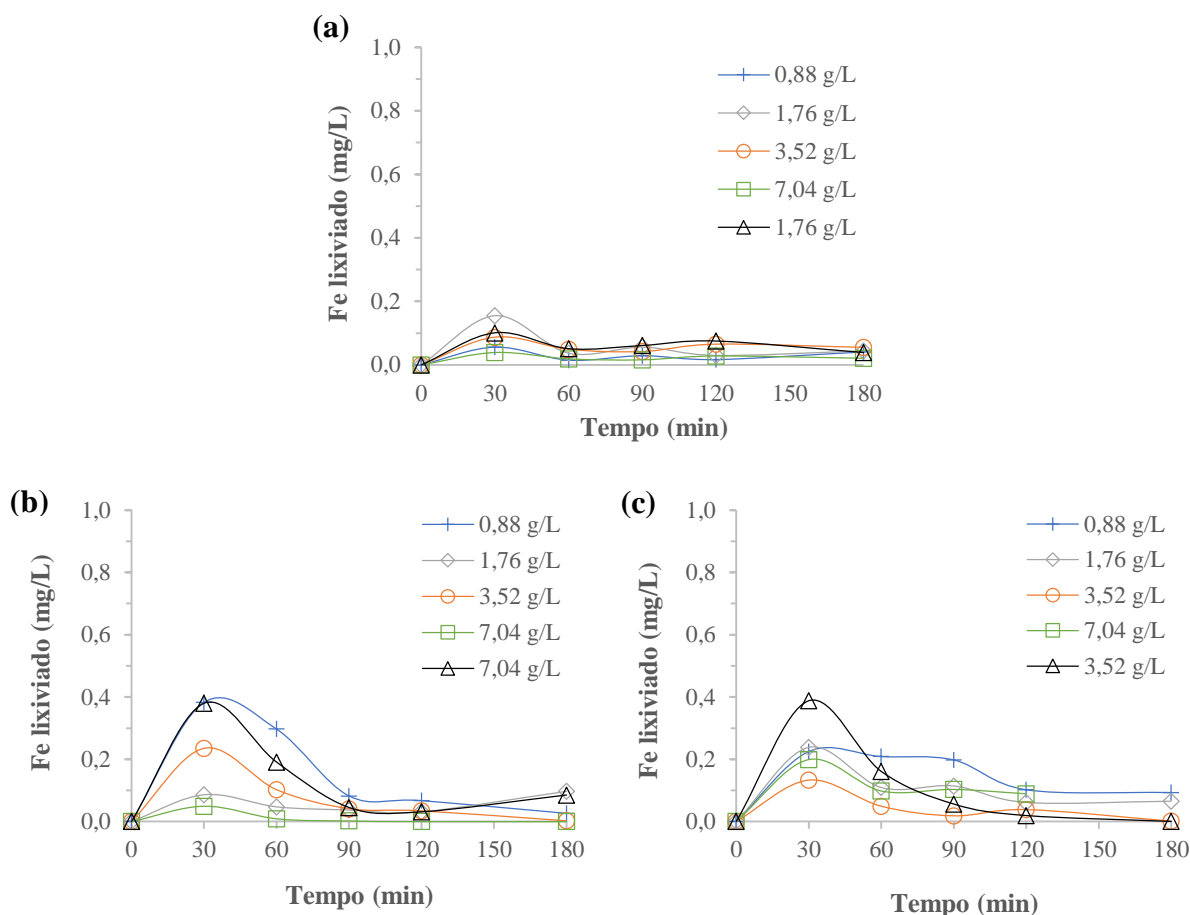
apenas corantes, pelo que quando estes são degradados ocorre necessariamente remoção de cor, podendo esta não ser acompanhada de remoção de COT (e.g. [50, 71]).



**Figura 4.4** – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$  (em g/L), usando como catalisador: zeólito **(a)**, CA1 **(b)** e CA2 **(c)** (pH = 3,0, T = 40 °C,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

Uma das limitações do processo pode estar relacionada com a ocorrência de lixiviação de ferro da matriz porosa para a solução, com consequente perda de atividade catalítica a longo-prazo. A concentração de ferro presente na solução foi analisada ao longo do tempo (Figura 4.5) e calculada a correspondente massa de ferro total lixiviada durante cada ensaio (Tabela 4.2). Observou-se que a lixiviação de ferro é geralmente mais acentuada nos primeiros 30 minutos de reação, especialmente para os carvões ativados (Figuras 4.5-b e 4.5-c), o que pode ser devido à libertação de espécies de ferro cuja ligação ao suporte seja mais fraca. A presença de maior concentração de ferro no meio reacional nesse período pode contribuir para a existência do processo Fenton homogêneo, o que também explica os elevados valores

de remoção de cor e COT verificados anteriormente nessa fase de arranque do reator (Figuras 4.2-b, 4.2-c, 4.3-a, 4.3-b e 4.3-c). No entanto, após se atingir o estado estacionário do sistema, as concentrações de ferro em solução são bastante baixas (inferiores a 0,1 mg/L), quando comparadas com o valor limite de emissão imposto em Portugal na descarga de águas residuais (2 mg/L) [2].



**Figura 4.5** – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em g/L), usando como catalisador: zeólito **(a)**, CA1 **(b)** e CA2 **(c)** (pH = 3,0, T = 40 °C,  $W_{\text{cat.}}/Q = 0,15 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mL}$  e  $t_{\text{residência}} = 30 \text{ min}$ ).

As baixas percentagens de lixiviação verificadas atestam a possibilidade de reutilização do catalisador sem perda significativa de atividade, comprovada pela variação máxima das remoções de cor e COT, nunca superior a 7%, entre o 1º e o 5º ensaio de cada série (Figuras 4.2 e 4.3). Não foi encontrada qualquer relação entre a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os níveis de lixiviação verificados, o que vai ao encontro das conclusões obtidas por Duarte *et al.* nos estudos realizados em sistema heterogêneo na degradação de uma solução corada e, posteriormente, de um efluente têxtil [4].

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é a possibilidade de incorporação deste processo oxidativo como uma etapa prévia de um processo biológico, foi também avaliada a biodegradabilidade do efluente tratado (pela razão  $CBO_5/CQO$ ) após atingido o estado estacionário em cada ensaio (Tabela 4.2), verificando-se que a máxima biodegradabilidade é alcançada para a dose de 3,52 g/L para os três catalisadores testados. O catalisador que apresenta maiores valores da razão  $CBO_5/CQO$  é o CA2.

**Tabela 4.2** – Massa de ferro total lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão  $CBO_5/CQO$  do efluente final, para os ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$ .

$H_2O_2$ (g/L)	Fe lixiviado (mg)	Fe lixiviado (%)	$CBO_5/CQO$
<b>Zeólito</b>			
0,88	0,15	0,05	0,07
1,76	0,30	0,10	0,04
3,52	0,30	0,10	0,08
7,04	0,17	0,06	0,07
<b>CA1</b>			
0,88	0,80	0,36	<l.d.
1,76	0,28	0,13	0,11
3,52	0,39	0,17	0,13
7,04	0,05	0,02	0,05
<b>CA2</b>			
0,88	0,79	0,35	0,03
1,76	0,56	0,25	0,09
<b>3,52</b>	<b>0,23</b>	<b>0,10</b>	<b>0,15</b>
7,04	0,59	0,26	0,15

A seleção do catalisador teve em consideração todos os aspetos acima mencionados, nomeadamente remoção de cor e COT, lixiviação de ferro e biodegradabilidade. Apesar do CA1 reunir os melhores desempenhos na remoção de cor e COT, utilizando menos  $H_2O_2$ , e do zeólito apresentar em regra menos

lixiviação (mas com valores de biodegradabilidade final do efluente manifestamente baixos), a seleção do catalisador foi feita com base na possibilidade de tratamento posterior por um sistema biológico (uma vez que os valores das remoções alcançadas foram globalmente reduzidas para todos os catalisadores/doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  testados, antecipando-se a dificuldade de aplicar um tratamento deste efluente têxtil apenas com este processo de oxidação). Com isso em mente, o CA2 foi o catalisador selecionado por apresentar uma razão  $\text{CBO}_5/\text{CQO} = 0,15$  (razão que era praticamente nula no efluente bruto – ver Tabela 4.1) para  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ , correspondendo também à dose ótima de remoção de cor e COT verificadas anteriormente (ver Figura 4.4-c). O estudo paramétrico que se segue é realizado com o catalisador CA2 e mantendo constante, à entrada do reator, a dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $3,52 \text{ g/L}$ .

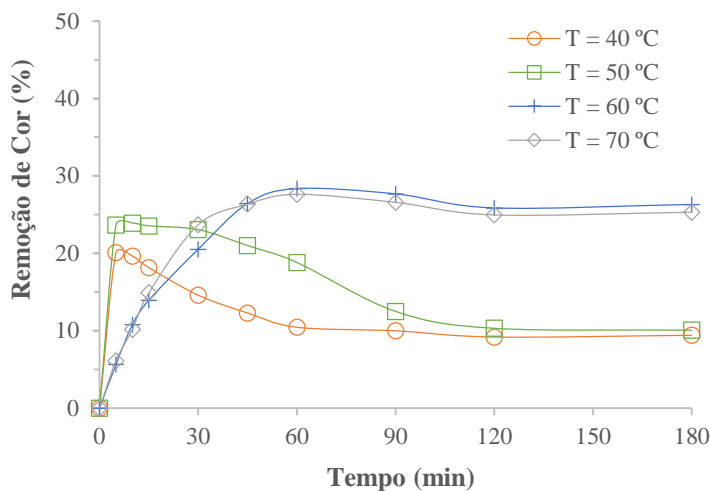
Para além dos resultados aqui apresentados, foi ainda determinada a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ao longo do tempo de reação) nas amostras de efluente tratado de todos os ensaios catalíticos deste estudo paramétrico (subcapítulos 4.2 a 4.5). Esta determinação teve como principal objetivo a avaliação da eficiência do uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [72] nas condições de cada ensaio, sendo que os resultados obtidos e respetiva discussão são apresentados no Anexo (A.1 e A.2) deste documento.

### **4.3. EFEITO DA TEMPERATURA**

De modo a determinar o efeito da temperatura na eficiência do processo, foi realizada uma série de ensaios em que se fez variar este parâmetro de  $40$  a  $70^\circ\text{C}$ . Pela análise da Figura 4.6 é possível observar que a percentagem de remoção de cor aumenta com o aumento da temperatura, sobretudo na passagem de  $40\text{-}50^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$ . Este efeito era esperado à partida dada a dependência exponencial das constantes cinéticas (tanto para a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , como para o ataque destes às moléculas de compostos orgânicos presentes no efluente) com a temperatura (lei de Arrhenius – equação 2.6) [3]. Apesar desta dependência, verifica-se que a utilização de temperaturas acima de  $60^\circ\text{C}$  não melhora a eficiência da descoloração, o que pode ser explicado pela decomposição térmica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , prejudicando a formação dos radicais (equação 2.7) e consequente ataque dos mesmos às moléculas oxidáveis [4, 38].

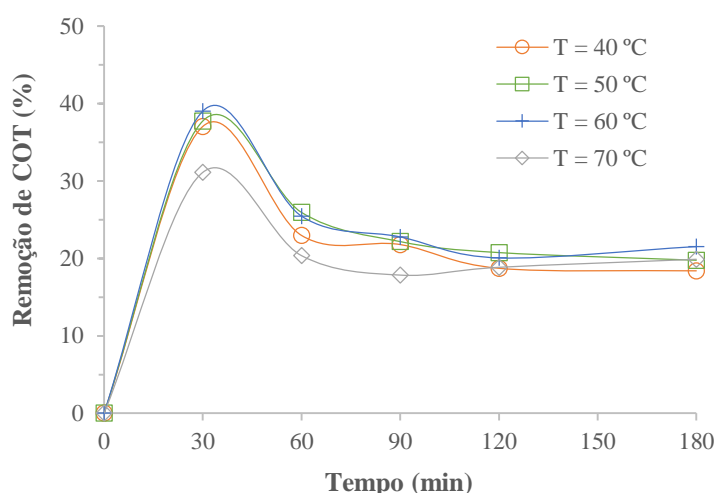
A utilização de temperaturas tão elevadas podia constituir um impedimento na aplicação do processo à escala real, uma vez que a elevação da temperatura do processo acarreta alguns problemas, sobretudo do ponto de vista financeiro. No entanto, os efluentes provenientes da indústria têxtil apresentam, por norma, temperaturas bastante elevadas no momento da sua rejeição, quando comparados com outros efluentes industriais. De fato, as águas de lavagem rejeitadas na etapa de tingimento podem atingir os  $90^\circ\text{C}$  [3, 30], pelo que a utilização de temperaturas na ordem dos  $60^\circ\text{C}$  no tratamento destes efluentes não corresponderia necessariamente ao aumento do custo do processo. Este foi também um dos motivos

pelo qual não se procedeu ao estudo da influência de temperaturas abaixo dos 40 °C, onde se esperariam cinéticas de oxidação mais lentas.



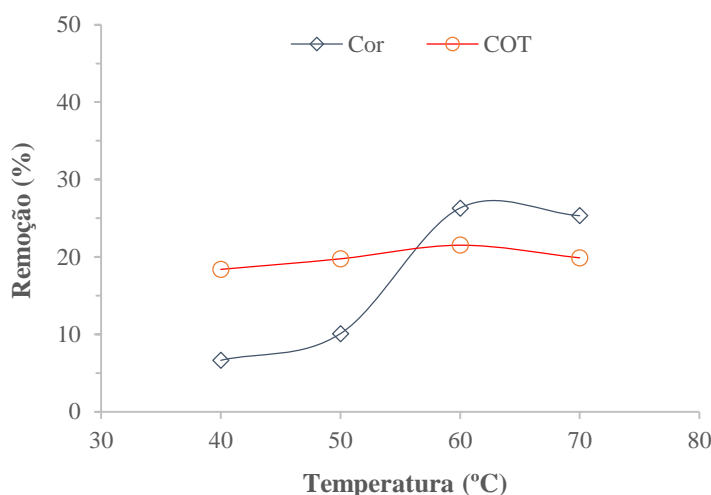
**Figura 4.6** – Efeito da temperatura na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

Contrariamente ao esperado, e verificado por outros autores no tratamento de efluentes/soluções coradas em reatores contínuos usando o processo Fenton heterogêneo [4, 50], o efeito da temperatura na remoção de COT (Figura 4.7) não seguiu a mesma tendência verificada na remoção de cor (Figura 4.6). De fato, o aumento da eficácia de remoção de COT em estado estacionário de 18% ( $T = 40$  °C) para 22% ( $T = 60$  °C) não é suficientemente expressivo para poder tirar qualquer conclusão a seu respeito. No entanto, valores semelhantes de remoção de COT foram verificados por Mesquita *et al.* [50] no tratamento de uma solução corada pelo processo Fenton heterogêneo em reator contínuo, de leito fixo, usando como catalisador um carvão ativado. Fazendo variar a temperatura do meio reacional entre 10 e 70 °C foram atingidas remoções de 13 e 31%, respectivamente, após atingido o estado estacionário do sistema (condições operatórias: pH = 3,0,  $[Corante]_{alimentação} = 0,012$  mM,  $[H_2O_2]_{alimentação} = 2,25$  mM e  $W_{cat}/Q = 1,88$  g·min/mL).



**Figura 4.7** – Efeito da temperatura na remoção de COT do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat.}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

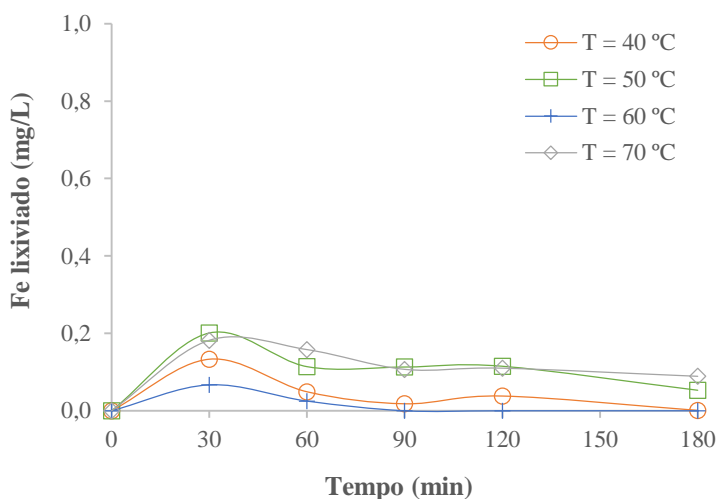
Na Figura 4.8 encontram-se resumidas as percentagens de remoção obtidas em cada ensaio em função da temperatura do processo, após ter sido atingido o estado estacionário. Este estudo paramétrico permite observar a existência de uma temperatura ótima, com remoções máximas de cor (26%) e COT (22%), quando o processo é conduzido a 60 °C.



**Figura 4.8** – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat.}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

Os ensaios catalíticos de otimização da temperatura conduziram novamente a baixas concentrações de ferro lixiviadas em solução (inferiores a 0,10 mg/L no estado estacionário, tal como os resultados obtidos nos ensaios anteriores), conforme se pode verificar na Figura 4.9. Estes valores representam perdas de

massa de ferro na gama de 0,08-0,63 mg (entre 0,04 e 0,28 % da massa total presente no catalisador, respetivamente), conforme apresentado na Tabela 4.3. Nesta série de ensaios não se verifica qualquer relação entre a temperatura do meio reacional e a lixiviação de ferro, como já foi comprovado por outros autores em trabalhos semelhantes [4, 59, 71].



**Figura 4.9** – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes temperaturas (em °C), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,52 g/L, W<sub>cat</sub>/Q = 0,15 g·min/mL e t<sub>residência</sub> = 30 min).

**Tabela 4.3** – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO<sub>5</sub>/CQO do efluente final, para os ensaios de otimização da temperatura.

T (°C)	Fe lixiviado (mg)	Fe lixiviado (%)	CBO <sub>5</sub> /CQO
40	0,23	0,10	0,15
50	0,59	0,26	0,16
<b>60</b>	<b>0,08</b>	<b>0,04</b>	<b>0,18</b>
70	0,63	0,28	0,16

Após avaliada a biodegradabilidade do efluente tratado para cada ensaio (Tabela 4.3), ficou provado que o ensaio conduzido a 60 °C é responsável pela obtenção do resultado da razão CBO<sub>5</sub>/CQO mais promissor. Para além disso, verifica-se que na gama de temperaturas estudada, a de 60 °C é a que apresenta maior remoção de cor e COT, com menor percentagem de ferro lixiviado em solução, pelo que se considerou esta como ótima. O valor de 60 °C está muito próximo dos valores ótimos indicados na literatura para a remoção de poluentes pelo processo Fenton heterogêneo [45, 46, 48, 49].



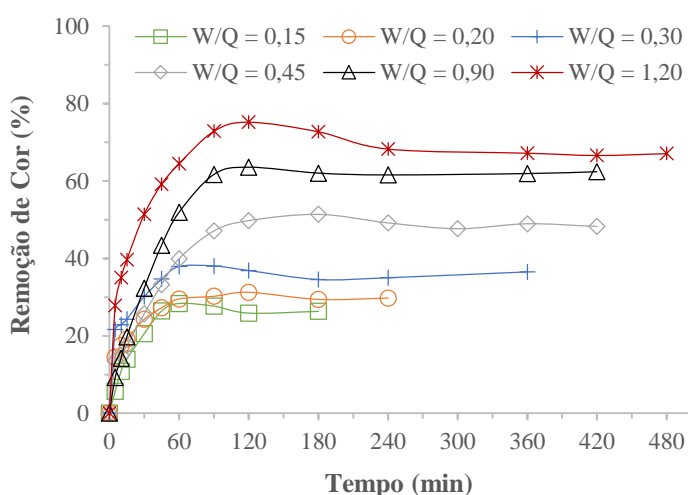
#### 4.4. EFEITO DO TEMPO DE CONTATO ( $W_{cat}/Q$ )

O efeito do parâmetro tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ), correspondente à razão entre a massa de catalisador usado ( $W_{cat}$ ) e o caudal de alimentação ao reator ( $Q$ ), foi avaliado para a gama 0,15 – 1,20 g·min/mL. Uma vez que quantidade de catalisador que o suporte poroso conseguia conter era bastante limitada, a avaliação de uma gama tão extensa de valores de  $W_{cat}/Q$  só foi possível através da variação simultânea do caudal de alimentação ( $Q$ ) e da massa de catalisador empregue ( $W_{cat}$ ). Por esse motivo, na análise do efeito deste parâmetro na eficiência do processo, deverá também ser levado em linha de conta o efeito da variação do tempo de residência, dada a impossibilidade de o manter constante em todos os ensaios. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores da razão  $W_{cat}/Q$  e os respetivos tempos de residência estudados nesta secção.

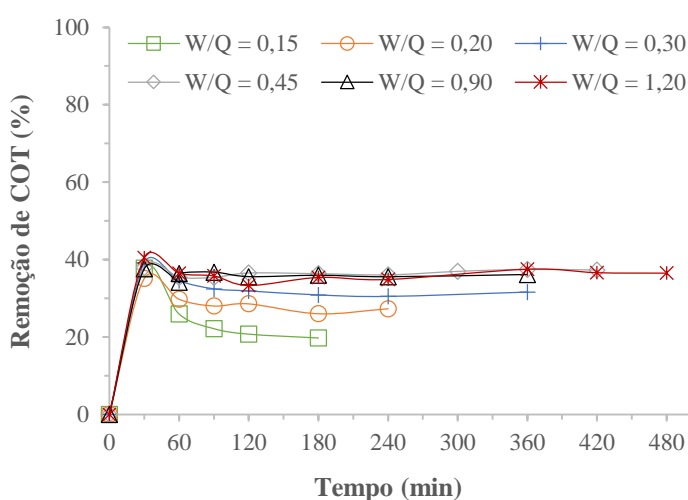
**Tabela 4.4** – Tempos de residência usados para os ensaios de otimização do  $W_{cat}/Q$ .

$W_{cat}/Q$ (g·min/mL)	$t_{residência}$ (min)
0,15	30
0,20	30
0,30	37
0,45	46
0,90	92
1,20	123

O aumento da razão  $W_{cat}/Q$ , ora pela diminuição do caudal de alimentação ao reator, ora pelo aumento da massa de catalisador usado, conduz ao aumento das eficiências de remoção de cor (Figura 4.10) e COT (Figura 4.11). No entanto, para este último parâmetro, verifica-se que os tempos de contato acima de 0,45 g·min/mL não afetam a mineralização da matéria orgânica da mesma forma que a dos compostos responsáveis pela coloração.



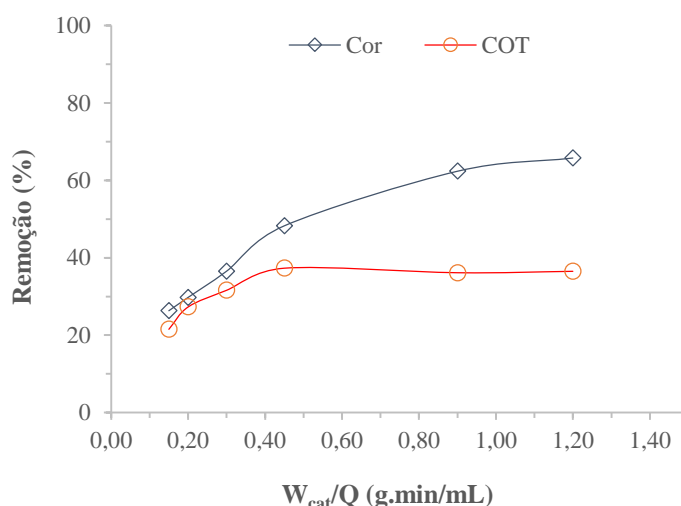
**Figura 4.10** – Efeito do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$  em g·min/mL) na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2]$  = 3,52 g/L e T = 60 °C).



**Figura 4.11** – Efeito do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$  em g·min/mL) na remoção de COT do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2]$  = 3,52 g/L e T = 60 °C).

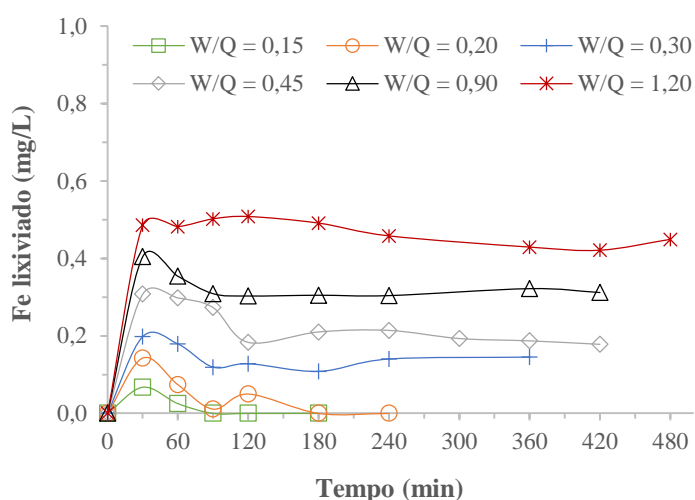
Observa-se, nos dois casos, uma influência positiva de ambos parâmetros analisados ( $W_{cat}/Q$  e  $t_{residência}$ ) nas eficiências alcançadas, e que podem ser explicadas pelo fato de: (1) o aumento da massa de catalisador ( $W_{cat}$ ) conduzir ao aumento do número de íons de ferro disponíveis no reator que aceleram a geração de radicais hidroxilo (equações 2.1 e 2.3) [30, 50]; (2) a diminuição do caudal (Q), mantendo a massa de catalisador ( $W_{cat}$ ), levar ao aumento do tempo de residência ( $t_{residência}$ ) do efluente no reator. Uma vez que se trata de um sistema que opera em contínuo, quanto maior for o tempo de residência do efluente no reator (e portanto em contato com o catalisador), maior será a taxa de degradação dos compostos nele presentes [53, 73];

Pela análise da Figura 4.12 é possível verificar que a partir de  $W_{cat}/Q = 0,45 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$ , as remoções de COT (após ser atingido o estado estacionário) não parecem ser afetadas da mesma maneira que a descoloração, conforme mencionado anteriormente. Este resultado pode indicar a formação de produtos recalcitrantes usando apenas este processo oxidativo, pelo que para se atingirem maiores percentagens de mineralização da matéria orgânica presente no efluente pode ser necessário uma etapa posterior de tratamento, por exemplo biológica, o que poderia representar uma solução para este problema.



**Figura 4.12** – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$  em  $\text{g} \cdot \text{min/mL}$ ), usando como catalisador o CA2 ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$  e  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Os resultados obtidos mostram que os melhores resultados foram atingidos para  $W_{cat}/Q = 1,20 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$ , com 67% de descoloração do efluente e 37% de remoção de COT, após atingido o estado estacionário. Contudo, os resultados da lixiviação de ferro obtidos nestas condições operatórias (Figura 4.13 e Tabela 4.5) não podem ser negligenciados. A presença de concentrações de ferro em solução na ordem de 0,40-0,50  $\text{mg/L}$  (Figura 4.13) antecipa a possibilidade da contribuição do processo Fenton homogêneo ser mais acentuada (o que se reflete principalmente na remoção de cor). Para além desse fato, a utilização de tempos de contato demasiado elevados obriga, aquando da aplicação do processo a nível industrial, à utilização de maior quantidade de catalisador ou à diminuição do caudal de alimentação de efluente a tratar. No entanto, apesar da concentração de ferro lixiviada durante o ensaio com  $W_{cat}/Q = 1,20 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$  ser mais acentuada que nos restantes, os valores registados continuam a ser inferiores ao VLE imposto na descarga de águas residuais [2].



**Figura 4.13** – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes tempos de contato ( $W_{cat}/Q$  em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L e  $T = 60$  °C).

Nesta série de ensaios, verifica-se que as concentrações de ferro presentes no meio reacional (Figura 4.13) aumentam com o aumento da razão  $W_{cat}/Q$ . Esta tendência pode ser explicada pelo fato de: (1) se ter aumentado a massa de catalisador em alguns ensaios, e com ela a concentração de ferro no efluente tratado; e/ou, (2) se ter aumentado o tempo de retenção hidráulico do efluente no reator, levando a que se concentre mais o ferro lixiviado e consequentemente aumente a sua concentração à saída do reator (para os casos em que se varia o  $Q$  e se mantém constante o  $W_{cat}$ ).

**Tabela 4.5** – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão  $CBO_5/CQO$  do efluente final, para os ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ).

$W_{cat}/Q$ (g·min/mL)	Fe lixiviado (mg)	Fe lixiviado (%)	$CBO_5/CQO$
0,15	0,08	0,04	0,18
0,20	0,27	0,09	0,19
0,30	1,00	0,27	0,20
0,45	1,28	0,29	0,23
<b>0,90</b>	<b>1,30</b>	<b>0,29</b>	<b>0,26</b>
1,20	1,61	0,36	0,26

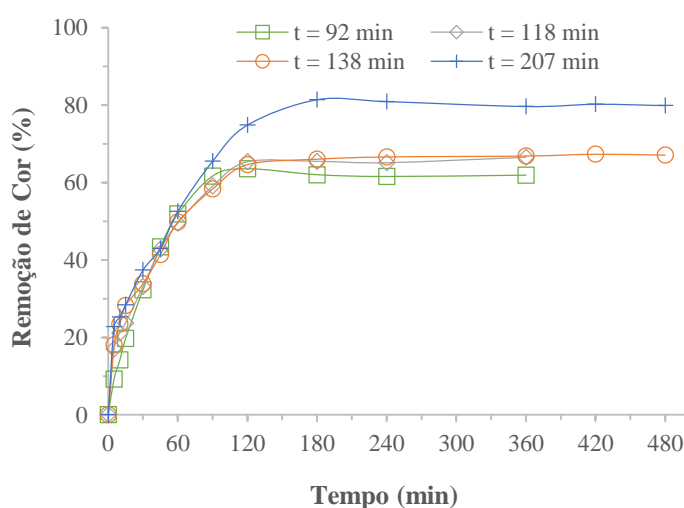
No que se refere à biodegradabilidade (medida pelo razão  $CBO_5/CQO$  do efluente tratado em cada ensaio, após atingido o estado estacionário – Tabela 4.5), verifica-se que esta aumenta com o tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ), e com o tempo de residência, alcançando-se uma razão  $CBO_5/CQO > 0,25$  para  $W_{cat}/Q = 0,90$  e  $1,20 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ .

Tendo em conta os aspetos anteriormente referidos (remoções de cor, COT e ferro lixiviado), e atendendo aos valores da razão  $CBO_5/CQO$  obtidos para cada ensaio, o tempo de contato  $0,90 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$  foi selecionado como sendo o ótimo, com remoções de cor e COT de 62 e 36%, respetivamente.

#### 4.5. EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

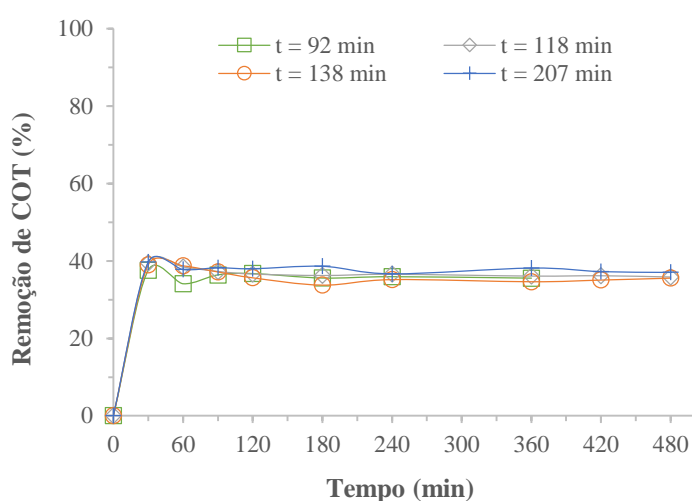
Na secção anterior foi colocada a hipótese de que o aumento do tempo de contato, em conjunto com o tempo de residência, fossem responsáveis pela elevação das concentrações de ferro verificadas durante esses ensaios. Pretende-se aqui confirmar essa tendência, continuando a aumentar o tempo de residência mas mantendo constante o  $W_{cat}/Q$ , bem como avaliar a influência dessa variação na remoção de cor e COT.

Para o mesmo tempo de contato,  $W_{cat}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$ , fez-se variar o tempo de residência de 92 a 207 minutos. Por outras palavras, para um reator de volume fixo, diminuiu-se o caudal de alimentação  $Q$  (fazendo aumentar tempo de residência), diminuindo-se na mesma proporção a massa de catalisador  $W_{cat}$ , de modo a manter inalterado o valor de  $W_{cat}/Q$ . Os resultados obtidos para a remoção de cor e COT ao longo do tempo de reação encontram-se representados nas Figuras 4.14 e 4.15, sendo que os resultados em estado estacionário são apresentados na Figura 4.16.

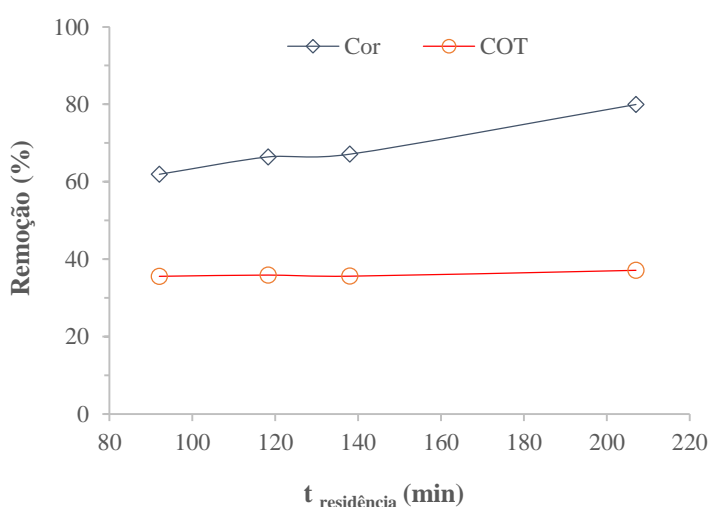


**Figura 4.14** – Efeito do tempo de residência na descoloração do efluente, usando como catalisador o CA2 ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{cat}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mL}$  e  $T = 60^\circ\text{C}$ ).

Apesar da remoção de cor (Figura 4.16) não variar significativamente para os tempos de residência 92, 118 e 138 minutos (62, 66 e 67% de remoção em estado estacionário, respectivamente), verifica-se que a eficácia do processo aumenta bastante para o tempo de residência de 207 minutos (80% de remoção de cor em estado estacionário). Como o tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ) é mantido constante, estes resultados indicam que existem outros fenómenos a ocorrer em simultâneo com o processo Fenton heterogêneo, antecipando-se uma vez mais, a possibilidade de contribuição do processo homogêneo neste último ensaio devido à lixiviação de ferro do suporte. A remoção de COT não foi afetada com a variação deste parâmetro, conforme se pode observar na Figura 4.15, o que vai ao encontro dos resultados obtidos na secção anterior (para tempos de residência superiores a 46 minutos).

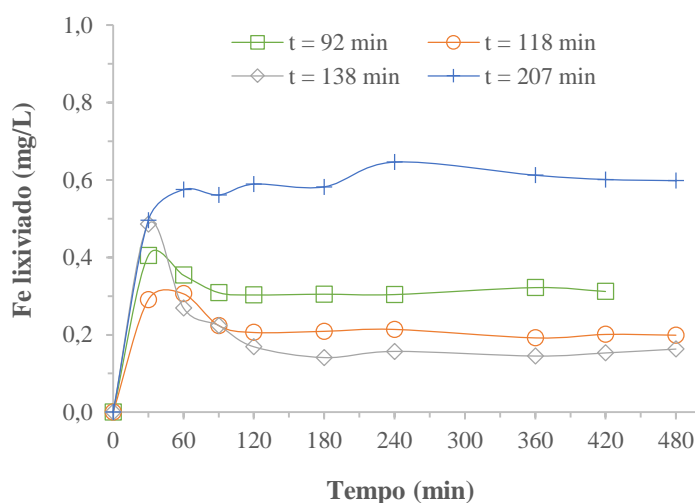


**Figura 4.15** – Efeito do tempo de residência na remoção e COT do efluente, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,90$  g·min/mL e  $T = 60$  °C).



**Figura 4.16** – Descoloração e remoção de COT, em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,90$  g·min/mL e  $T = 60$  °C).

Apesar de não se observar qualquer relação clara entre o tempo de residência e a concentração de ferro em solução durante a reação para os ensaios com  $t_{\text{residência}} = 92, 118$  e  $138$  minutos, verifica-se que esta é consideravelmente mais elevada para o ensaio com tempo de residência de  $207$  minutos do que para os restantes (Figura 4.17). De fato, observando os valores presentes na Tabela 4.6, nomeadamente a massa de ferro lixiviada (e respetiva percentagem do total inicial), é possível constatar que é a mais elevada de todos os ensaios (apesar de se tratar do ensaio em que é empregue menor massa de catalisador); o nível de lixiviação é cerca do triplo dos restantes ensaios, o que explica a maior remoção de cor neste ensaio acima referido.



**Figura 4.17** – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para diferentes tempos de residência (em min), usando como catalisador o CA2 ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$  e  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O fato dos valores da razão  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  (Tabela 4.6) se manterem mais ou menos constantes em todos os ensaios, à imagem da remoção de COT, indica que o parâmetro “tempo de residência” apenas teve influência na descoloração do efluente. Na realidade não seria de esperar qualquer influência do tempo de residência em nenhuma das remoções, dado se tratar de um processo heterogêneo e  $W_{\text{cat}}/Q$  se ter mantido constante, não fosse a maior lixiviação no ensaio com maior tempo de residência, e por isso ocorrer alguma contribuição do processo Fenton homogêneo.

Apesar da melhoria de eficiência de descoloração, o aumento da lixiviação de ferro (quando comparada com os restantes ensaios) e o tempo de residência demasiado longo são fatores decisivos na seleção do tempo de residência ótimo. Com isso em mente, foi considerado que o tempo de residência de  $118$  minutos abrangia o melhor compromisso entre a eficiência do processo, a estabilidade do catalisador, o tempo de reação (o que implica um volume de efluente a tratar por unidade de tempo) e a biodegradabilidade do efluente final.

**Tabela 4.6** – Massa de ferro lixiviada durante cada ensaio (e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador) e razão CBO<sub>5</sub>/CQO do efluente final, para os ensaios de otimização do tempo de residência.

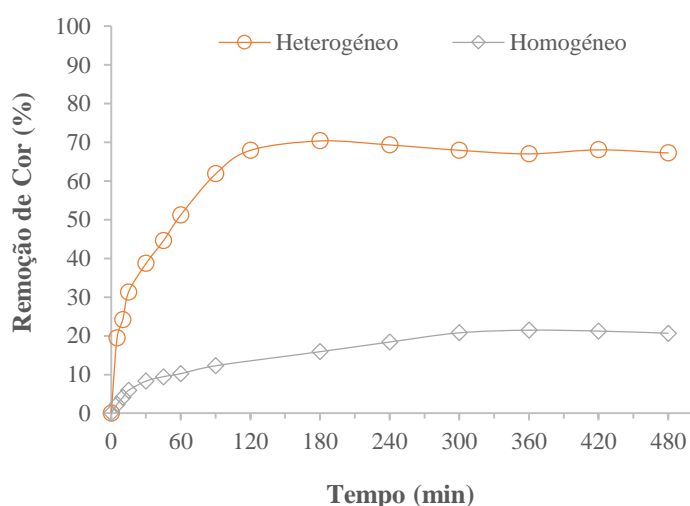
<b>t<sub>residência</sub> (min)</b>	<b>Fe lixiviado (mg)</b>	<b>Fe lixiviado (%)</b>	<b>CBO<sub>5</sub>/CQO</b>
92	1,30	0,29	0,25
<b>118</b>	<b>0,69</b>	<b>0,20</b>	<b>0,27</b>
138	0,58	0,19	0,27
207	1,23	0,62	0,26

#### 4.6. REATOR COM OS PARÂMETROS OTIMIZADOS

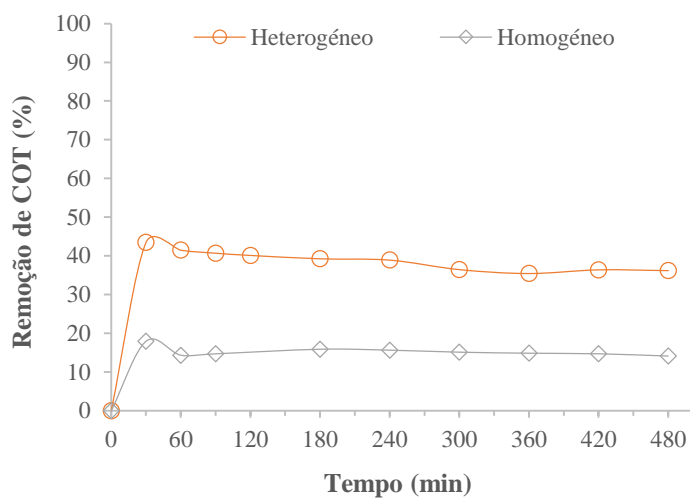
Finalizado o estudo paramétrico, procedeu-se à realização de um novo ensaio com todos os parâmetros otimizados, nomeadamente: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,52 g/L, T = 60 °C, W<sub>cat</sub>/Q = 0,90 g·min/mL, t<sub>residência</sub> = 118 min, pH = 3,0 e uma amostra fresca do catalisador CA2. A otimização do valor de pH não foi efetuada neste trabalho uma vez que é conhecido, e amplamente documentado na literatura, que a gama de pH 3,0 – 3,5 é responsável pela maximização da eficiência global do processo Fenton (*e.g.* [7, 53]).

Os resultados da descoloração e remoção de COT do efluente ao longo do tempo são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19, respetivamente. À semelhança dos restantes ensaios, também foi avaliada a concentração de ferro na solução ao longo do tempo (Figura 4.20), em média igual a 0,20 mg Fe/L, valor bastante inferior ao VLE de 2 mg/L legislado [2]. De modo a avaliar a influência do processo Fenton homogêneo, para as mesmas condições operatórias, foi realizado um ensaio em que se alimentou ao reator essa concentração de ferro (0,20 mg/L), através da dissolução de sulfato ferroso no efluente (não usando o catalisador). Os resultados deste estudo, em termos de descoloração e remoção de COT, são reportados em conjunto com os do processo heterogêneo nas Figuras 4.18 e 4.19, respetivamente.

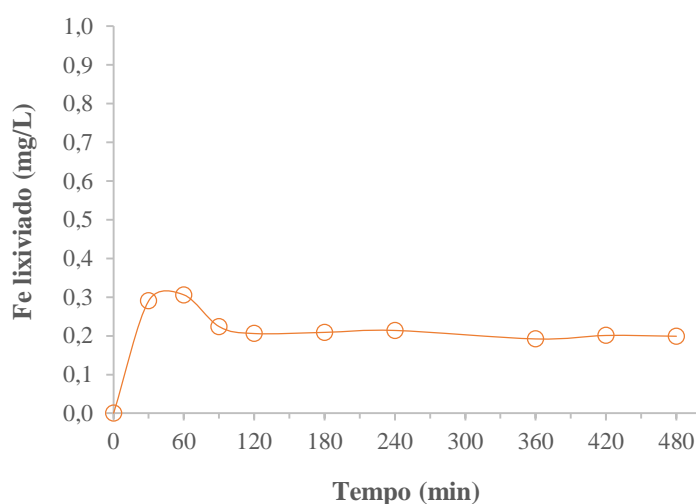




**Figura 4.18** – Descoloração do efluente nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 – processo heterogêneo ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,90 \text{ g}\cdot\text{min/mL}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$   $t_{\text{residência}} = 118 \text{ min}$ ) e descoloração do efluente pelo processo Fenton homogêneo para as mesmas condições operatórias (na ausência do catalisador, apenas com  $0,20 \text{ mg Fe/L}$ ).



**Figura 4.19** – Remoção de COT do efluente nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 – processo heterogêneo ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,90 \text{ g}\cdot\text{min/mL}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$   $t_{\text{residência}} = 118 \text{ min}$ ) e remoção de COT do efluente pelo processo Fenton homogêneo para as mesmas condições operatórias (na ausência do catalisador, apenas com  $0,20 \text{ mg Fe/L}$ ).



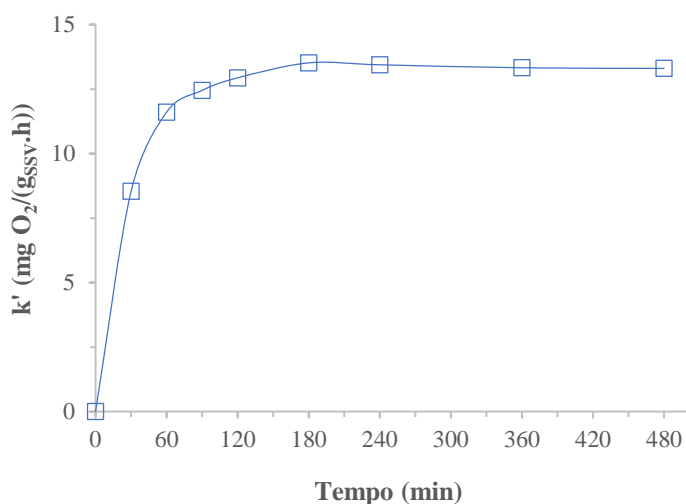
**Figura 4.20** – Ferro lixiviado (mg/L) nas amostras de efluente ao longo da reação para o ensaio nas condições ótimas, usando como catalisador o CA2 ( $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_{\text{residência}} = 118 \text{ min}$ ).

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de remoção de cor e COT, em estado estacionário, assim como a massa total de ferro lixiviado e correspondente percentagem do total inicial presente no catalisador e razão  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  do efluente tratado. Os resultados mostram que o processo é essencialmente heterogêneo, mas a contribuição do ferro lixiviado dissolvido (e consequentemente do processo homogêneo) é considerável. Verifica-se ainda um ligeiro aumento da percentagem de ferro lixiviado neste ensaio em relação ao resultado obtido na secção anterior. A maior lixiviação verificada está relacionada com o fato de se ter utilizado uma amostra fresca de catalisador, o que facilita a perda das espécies de ferro cuja ligação ao suporte seja mais fraca. Apesar de se ter utilizado uma amostra fresca de catalisador, verifica-se que os resultados da remoção de cor e COT são bastante semelhantes aos obtidos na secção anterior (em que a amostra de catalisador já tinha sido usada noutros ensaios). Este fato prova, uma vez mais, a excelente capacidade de reutilização do catalisador, sem perda significativa da sua atividade catalítica. Foi posteriormente realizada uma caracterização textural das amostras de carvão ativado fresca e utilizada, de modo a verificar a existência de alterações significativas na sua estrutura após este ensaio catalítico. Os resultados obtidos e a sua discussão encontram-se presentes no Anexo B.1 do presente documento.

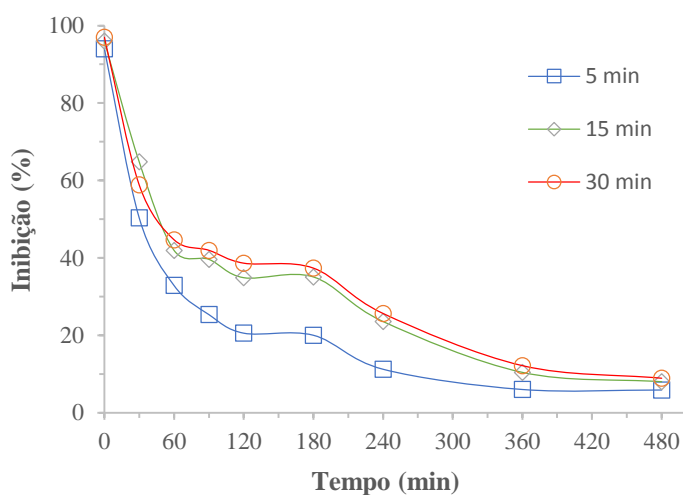
**Tabela 4.7** – Percentagem de descoloração e remoção de COT, massa de ferro lixiviada durante o ensaio e correspondente percentagem do total inicial e razão CBO<sub>5</sub>/CQO, em estado estacionário, para as condições ótimas (processo heterogêneo e homogêneo).

	Remoção de cor (%)	Remoção de COT (%)	Fe lixiviado (mg)	Fe lixiviado (%)	CBO <sub>5</sub> /CQO
<b>Heterogêneo</b>	67,3	36,2	0,82	0,23	0,29
<b>Homogêneo</b>	17,3	10,4	-	-	0,04

Com o objetivo de se avaliar acerca da possibilidade de se integrar um processo biológico após o de oxidação química, houve necessidade de perceber se o efluente gerado é ou não tóxico. Avaliou-se ao longo da reação heterogênea a velocidade específica de consumo de oxigênio (*SOUR*) e a toxicidade (Figuras 4.21 e 4.22, respetivamente), verificando-se um aumento acentuado do *SOUR* até 60 minutos (de <0,2 para 11,1 mg O<sub>2</sub>/(g<sub>SSV</sub>·h), continuando a aumentar, menos acentuadamente, até 180 minutos, mantendo-se praticamente constante a partir desse ponto e atingindo o máximo de 13,3 mg O<sub>2</sub>/(g<sub>SSV</sub>·h). O valor máximo de *SOUR* alcançado é superior ao indicado por Henze *et al.* (1997) [74] – 10 mg O<sub>2</sub>/(g<sub>SSV</sub>·h) – para o bom funcionamento do processo biológico aeróbio, pelo que se pode afirmar que o efluente poderá ser submetido a um tratamento desse tipo. No que se refere à toxicidade pela inibição da bactéria *Vibrio fischeri*, verificou-se que esta diminui de 92-94 para 21-39% nos primeiros 120 minutos de reação, mantendo-se constante entre os 120 e 180 minutos, voltando a decair para 6-9% após os 480 minutos; as gamas de inibição reportadas dependem do tempo de contato com a bactéria *Vibrio fischeri*, sendo obviamente registadas maiores taxas de inibição para tempos de contato mais longos. Este efeito de redução da inibição da bactéria ao longo do tempo de reação Fenton também foi observado no trabalho de Rodrigues (2013) [54] que tratou o mesmo efluente pelo processo Fenton homogêneo. Conclui-se, assim, que o efluente é praticamente não tóxico para esta bactéria.



**Figura 4.21** – Taxa específica de consumo de oxigênio ao longo do tempo durante o processo Fenton heterogêneo usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,52 g/L, W<sub>cat</sub>/Q = 0,90, T = 60 °C e t<sub>residência</sub> = 118 min).



**Figura 4.22** – Evolução da inibição da *Vibrio fischeri* das amostras retiradas ao longo da reação para tempos de contato de 5, 15 e 30 minutos (usando como catalisador o CA2, pH = 3,0, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,52 g/L, W<sub>cat</sub>/Q = 0,90, T = 60 °C e t<sub>residência</sub> = 118 min).

Após se ter atingido o estado estacionário, foram determinadas as concentrações de azoto total, fósforo total, CQO, CBO<sub>5</sub> e visibilidade de cor após diluição de 40 vezes no efluente final. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** – Características do efluente têxtil antes e depois do processo Fenton heterogêneo, respectivas eficiências de remoção e valores máximos admissíveis previstos pela legislação em vigor.

Parâmetro	Efluente	Fenton	Remoção <sup>1</sup>	VMA <sup>2</sup>
pH	6,8	7,1*	-	5,5-9,0
Azoto Total (mg N/L)	16,4	6,9	15,9%	-
Fósforo Total (mg P/L)	0,20	0,09	10,0%	-
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	828,1	259,3	35,9%	250
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	<1,0	73,9	-	100
COT (mg C/L)	334,1	110,6	36,2%	-
SOUR ou <i>k'</i> (mg O <sub>2</sub> / (gssv·h))	<0,2	13,3	-	-
CBO <sub>5</sub> /CQO	<0,001	0,29	-	-
Absorvância ao $\lambda_{\text{máx.}}$ (u.a.)	1,592	0,284	67,3%	-
Cor após diluição 1:40	Visível	Não visível	-	Não visível
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 5 min. (%)	92,1	5,9	-	-
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 15 min. (%)	93,0	8,0	-	-
Inibição <i>Vibro fischeri</i> 30 min. (%)	94,0	8,9	-	-

<sup>1</sup> Calculada pelo efeito da oxidação química do processo Fenton apenas.

<sup>2</sup> Valor Máximo Admissível na descarga das águas residuais para o setor dos têxteis [5].

\* Após neutralização.

Um dos objetivos propostos para este trabalho era a obtenção de um efluente que desse cumprimento aos valores de descarga legalmente impostos pela Portaria n.º 243/97 de 25 de junho [5]. Verifica-se que o efluente tratado apresenta CBO<sub>5</sub> inferior ao VMA, valor de pH na gama indicada nesse documento e cor “não visível” após realizada a diluição 1:40 indicada. No entanto, apesar de se verificar remoção de CQO de 35,9%, o efluente falha (embora por pouco) em dar cumprimento ao valor máximo admissível deste parâmetro.

Uma vez que o efluente não cumpre os limites de descarga impostos para o setor têxtil, há necessidade de incluir uma etapa de tratamento subsequente ao processo Fenton heterogêneo, que poderá ser um processo biológico, uma vez que o efluente após o processo de oxidação química é muito pouco tóxico e sofreu um claro aumento de biodegradabilidade (comprovado pelo SOUR), apesar do valor de

referência 0,4 para o razão  $CBO_5/CQO$  não ter sido atingido [1]. No entanto, no trabalho realizado por Rodrigues (2013) [54] é provada a possibilidade de tratamento biológico de um efluente com  $CBO_5/CQO < 0,4$ . Neste estudo, a autora propõe a incorporação do processo Fenton (fase homogênea) com um processo biológico, para o tratamento deste efluente de tingimento têxtil de fibras acrílicas. Apesar do efluente apresentar  $CBO_5/CQO = 0,27$  à entrada do reator biológico (valor ainda inferior ao aqui obtido), foram atingidas remoções de cor (99,8%),  $CQO$  (87,4%) e  $CBO_5$  (84,8%), que atestam a eficiência da combinação destes dois processos nessas condições, dando cumprimento a todos os VMA impostos pela legislação.

A descarga de águas residuais com elevadas concentrações de nutrientes (nomeadamente azoto e fósforo) pode ser responsável pelo fenómeno nefasto de eutrofização do meio hídrico recetor. No entanto, apesar de não se verificarem reduções consideráveis nas concentrações de azoto e fósforo total (15,9 e 10,0%, respetivamente), o efluente dá cumprimentos aos valores limites de emissão (VLE) presentes no Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de agosto de 15 mg N/L e 0,5 mg P/L (no caso menos favorável da descarga ser feita numa lagoa ou albufeira), para a descarga de águas residuais [2].

# 5

## CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

### 5.1. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho consistiu na aplicação de um Processo de Oxidação Avançado, o reagente de Fenton, para o tratamento de um efluente proveniente da etapa de tingimento de fibras acrílicas de uma indústria têxtil. Os ensaios catalíticos foram conduzidos num reator contínuo perfeitamente agitado (RPA) e com o catalisador presente na fase heterogênea (confinado num recipiente poroso), o que representa uma novidade neste campo de estudo; que seja do conhecimento do autor, este foi o primeiro trabalho em que se implementou este processo em contínuo, num reator catalítico agitado. Foi levado a cabo um estudo paramétrico detalhado com o objetivo de analisar a influência de certas variáveis na eficiência do processo, nomeadamente o tipo de catalisador usado, a dose de peróxido de hidrogénio empregue, a temperatura do meio reacional, o tempo de contato entre o catalisador e a solução ( $W_{cat}/Q$ ) e o tempo de residência do efluente no reator. A eficácia do processo foi avaliada, para cada parâmetro estudado, pela eficiência de remoção de cor e COT, quantidade de ferro lixiviada e biodegradabilidade do efluente (razão  $CBO_5/CQO$ ), após atingido o estado estacionário. Uma vez que se trata de um efluente recalcitrante, a avaliação da sua biodegradabilidade após oxidação química e consequente capacidade de aplicação de um processo biológico a jusante, constitui um fator bastante importante para o caso de se verificar a impossibilidade de tratamento deste efluente pelo processo Fenton por si só.

Do estudo paramétrico concluiu-se que os parâmetros que mais afetam a melhoria do desempenho catalítico do sistema são a temperatura e o tempo de contato ( $W_{cat}/Q$ ), embora o aumento deste último conduzir a maior concentração de ferro no efluente tratado (por lixiviação do suporte – carvão ativado). Independentemente deste fato, verificou-se que, em todos os ensaios realizados, a concentração de ferro dissolvido no efluente tratado se manteve sempre bastante abaixo do limite legalmente imposto de 2 mg/L. Dentro das gamas de valores estudados e para a configuração utilizada, definiram-se as seguintes condições operatórias como sendo as mais promissoras para se atingirem os objetivos deste trabalho:

catalisador CA2,  $[H_2O_2]$  na alimentação do reator = 3,52 g/L,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{cat}/Q = 0,90\text{ g}\cdot\text{min/mL}$ ,  $t_{residência} = 118\text{ min}$  e  $pH = 3,0$ . Para estas condições operatórias obteve-se 67,3% de remoção de cor, 36,2% de mineralização, razão  $CBO_5/CQO = 0,29$  no efluente tratado e concentração de ferro lixiviado dissolvido igual a 0,20 mg/L, após atingido o estado estacionário. De modo a estudar a influência do processo homogéneo nos resultados obtidos, para as mesmas condições e na ausência de catalisador, alimentou-se ao reator essa concentração de ferro através da dissolução de sulfato ferroso no efluente. Verificou-se que apesar da concentração de ferro aplicada ser reduzida (0,20 mg/L), a influência do processo homogéneo é considerável (remoção de cor e COT igual a 17,3 e 10,4%, respetivamente). Apesar das remoções alcançadas, o efluente tratado pelo processo Fenton heterogéneo falha, embora por pouco, em dar cumprimento ao valor máximo admissível de CQO para a descarga de águas residuais provenientes do setor têxtil, preconizado na Portaria n.º 243/97 de 25 de junho.

Uma vez que o processo Fenton por si só não foi capaz de tratar o efluente de modo a dar cumprimento aos valores legislados, procedeu-se à avaliação da sua toxicidade (pela avaliação da inibição da bactéria *Vibrio fischeri*) e biodegradabilidade (através da determinação da velocidade específica de consumo de oxigénio - *SOUR*), de modo a avaliar a possibilidade de introdução de uma etapa de tratamento biológico subsequente à de oxidação química. Os baixos valores de toxicidade do efluente tratado (comprovados pela diminuição da inibição da bactéria *Vibrio fischeri* de 92-94 para 6-9% no final da reação), e os valores de *SOUR* alcançados (13,3 mg  $O_2$ /(g<sub>SSV</sub>·h) em estado estacionário vs <0,2 mg  $O_2$ /(g<sub>SSV</sub>·h) para o efluente inicial), que são superiores aos encontrados na bibliografia para o bom funcionamento do processo biológico aeróbio, permitem concluir que o efluente poderá ser posteriormente submetido a um tratamento deste tipo. Apesar de não ter sido realizada a referida incorporação dos 2 processos no presente estudo, uma revisão bibliográfica aos trabalhos realizados nesta área demonstraram que este mesmo efluente já havia sido submetido a um processo biológico após oxidação química pelo processo Fenton homogéneo (em condições semelhantes de biodegradabilidade e toxicidade às aqui alcançadas), com obtenção de um efluente final que deu cumprimento a todos os limites impostos pela legislação em vigor.

## 5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Dada a limitada disponibilidade de tempo para a realização deste trabalho não foi possível explorar todas as alternativas pretendidas por forma a melhorar a eficácia do processo Fenton heterogéneo aplicado a um RPA. Nesta secção são apresentadas algumas sugestões para trabalho futuro, entre elas:

- Incorporação de uma etapa biológica posterior ao processo de oxidação química, de modo a avaliar o cumprimento dos limites de descarga impostos na legislação em vigor;



- Face aos resultados da eficiência do uso de  $H_2O_2$  (Anexo A.2), procurar reduzir o consumo de  $H_2O_2$  no processo Fenton de modo a baixar o custo global do processo, e verificar a possibilidade de incorporação de uma etapa biológica após essa redução;
- Alternativamente à redução da dose de  $H_2O_2$  aplicada (caso se verifique que o efluente tratado não apresente condições de ser submetido a um processo biológico) sugere-se a utilização de outras configurações experimentais, nomeadamente 2 reatores em série. Com esta configuração seria possível o reaproveitamento do peróxido de hidrogénio que não foi utilizado no primeiro reator para a oxidação da matéria orgânica no segundo reator, tornado o processo global mais eficiente ao nível do uso deste oxidante;
- O desenvolvimento de catalisadores que não apresentem lixiviação de ferro é outro aspeto a ter em consideração futuramente. Apesar e não se notar perda significativa de atividade ao fim de 4 ou 5 ensaios, a longo prazo estes catalisadores acabam obrigatoriamente por perder a sua natureza catalítica, uma vez que a lixiviação de ferro do suporte é uma realidade.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Metcalf, & Eddy. (1985). *Wastewater Engineering Treatment & Reuse* (4th ed.). McGraw-Hill Inc. New York.
2. Decreto-Lei n.º. 236/98 de 1 de agosto. Diário da República, 1ª Série A - N.º. 176.
3. Rache, M. L., García, A. R., Zea, H. R., Silva, A. M. T., Madeira, L. M., & Ramírez, J. H. (2014). Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 192–200.
4. Duarte, F., Morais, V., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2013). Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 232, 34–41.
5. Portaria n.º. 243/97 de 25 de junho. Diário da República, 1ª Série B - N.º. 144.
6. Dantas, T. L. P., Mendonça, V. P., José, H. J., Rodrigues, A. E., & Moreira, R. F. P. M. (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 77–82.
7. Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438–445.
8. ATP. (2013). Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. Acedido a 2 de junho , 2014, <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=18>
9. Vasconcelos, E. (2006). *Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário*. Edit-Value - Consultoria Empresarial Lda. Braga, Portugal.
10. Kim, T.-H., Park, C., Yang, J., & Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials B*, 112, 95–103.
11. Rodrigues, C., Madeira, L. M., & Boaventura, R. (2009). Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1551–9.
12. Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - a review. *Journal of environmental management*, 128, 949–63.
13. Faria, P. (2008). *Catalytic ozonation of effluents from the textile industry*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
14. Rodrigues, C. (2007). *Tratamento de efluentes têxteis por processos combinados de oxidação química e biológica*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
15. Santos, S. (2009). *Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

16. Zhou, T., Lu, X., Wang, J., Wong, F.-S., & Li, Y. (2009). Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 193–9.
17. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
18. Reemtsma, T., & Jekel, M. (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Research*, 31(5), 1035–1041.
19. Barreiro, R., & Pratt, J. R. (1992). Toxic effects of chemicals on microorganisms. *Water Research*, 64(4), 632.
20. Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236–244.
21. Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society London A*, 147, 332–351.
22. Ramirez, J. H., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2005). Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*, 107-108, 68–76.
23. Lucas, M. S., Dias, A. A., Sampaio, A., Amaral, C., & Peres, J. A. (2007). Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, 41(5), 1103–1109.
24. Peres, J. A., Heredia, J. B. de, & Domínguez, J. R. (2004). Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of hazardous materials*, 107(3), 115–121.
25. Suty, H., Traversay, C., & Cost, M. (2004). Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science & Technology*, 49(4), 227–233.
26. Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(51), 125–131.
27. Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., & Madeira, L. M. (2009). Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Applied Catalysis B*, 85(139).
28. Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33–50.
29. Bigda, R. J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 12, 62–66.
30. Idel-aouad, R., Valiente, M., Yaacoubi, A., Tanouti, B., & López-Mesas, M. (2011). Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 745–50.

31. Kang, Y. W., & Hwang, K.-Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10), 2786–2790.
32. Oliveira, R., Almeida, M. F., Santos, L., & Madeira, L. M. (2006). Experimental design of 2,4-dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 1266–1276.
33. Guo, J., & Al-Dahhan, M. (2003). Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 2450–2460.
34. Santos, M. S. F., Alves, A., & Madeira, L. M. (2011). Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, 175, 279–290.
35. Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., & Delmas, H. (2013). Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1214–1222.
36. Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323–1338.
37. Sabhi, S., & Kiwi, J. (2001). Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water research*, 35, 1994–2002.
38. Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., ... Martín-Aranda, R. M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(1-2), 44–56.
39. Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1-3), 1–16.
40. Chen, J., & Zhu, L. (2007). Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today*, 146, 463–470.
41. Hassan, H., & Hameed, B. H. (2011). Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe–zeolite Y type catalyst. *Desalination*, 276(1-3), 45–52.
42. Martínez, S. S., Sánchez, J. v, Estrada, J. R. M., & Velásquez, R. F. (2011). FeIII supported on ceria as effective catalyst for the heterogeneous photo-oxidation of basic orange 2 in aqueous solution with sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), 2010–2017.
43. Kušić, H., Lončarić Božić, A., Koprivanac, N., & Papić, S. (2007). Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites. *Dyes and Pigments*, 74(2), 388–395.
44. Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2012). Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 9218–9226.

45. Duarte, F., & Madeira, L. M. (2009). Azo-dye Orange II degradation by Fenton ' s reaction using Fe / ZSM-5 zeolite as catalyst. In *European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes - 2*.
46. Dükkancı, M., Gündüz, G., Yilmaz, S., & Prihod'ko, R. V. (2010). Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 343–50.
47. Dhaouadi, A., & Adhoum, N. (2010). Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1-2), 227–235.
48. Yao, Y., Wang, L., Sun, L., Zhu, S., Huang, Z., Mao, Y., ... Chen, W. (2013). Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chemical Engineering Science*, 101, 424–431.
49. Wang, W., Liu, Y., Li, T., & Zhou, M. (2014). Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 242, 1–9.
50. Mesquita, I., Matos, L. C., Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., Mendes, A., & Madeira, L. M. (2012). Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 237-238, 30–7.
51. Duarte, F. (2013). *Treatment of textile effluents by Fenton-like oxidation processes with carbon-based catalysts*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
52. Ramirez, J. H. (2008). *Homogeneous and heteroneneous oxidation of the azo dye Orange II with Fenton's reagent-based processes*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
53. Ramirez, J. H., Duarte, F. M., Martins, F. G., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2009). Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 394–404.
54. Rodrigues, C. (2013). *Textile dyeing wastewater treatment by single and integrated processes of coagulation , chemical oxidation and biological degradation*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
55. Fraga, L. E., & Zanoni, M. V. B. (2009). Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti / TiO 2. *Eclética Química*, 34(4), 27–36.
56. Laing, I. G. (1991). The impact of effluent regulations on the dyeing industry. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 21, 56–71.
57. Jiang, Y., Sun, Y., Liu, H., Zhu, F., & Yin, H. (2008). Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>–ZnO. *Dyes and Pigments*, 78(1), 77–83.
58. Sigma-Aldrich. (n.d.). Acedido a 18 de maio, 2014, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/324825?lang=pt&region=PT>

59. Duarte, F., & Madeira, L. M. (2010). Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ZSM-5 Zeolite. *Separation Science and Technology*, 45(11), 1512–1520.
60. Parkhomchuk, E. V., Vanine, M. P., & Preis, S. (2008). The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI. *Catalysis Communications*, 9(3), 381–385.
61. Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Faria, P. C. C., & Orfão, J. J. M. (2009). Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 736–42.
62. Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption* (Taylor & F.). Boca Raton, FL.
63. APHA, AWWA, & WEF. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). Washington DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
64. ASTM. (1973). *Annual Book of ASTM Standards - Part 23 - Water; Atmospheric Analysis*. American Society of Testing and Materials. Philadelphia.
65. Bansal, R. C., Donnet, J.-B., & Stoeckli, F. (1998). *Active Carbon*. Marcel Dekker Inc. New York.
66. Stoeckli, H. F. (1995). *Porosity in Carbons, Characterization & Applications*. Edward Arnold. London
67. Atkins, P., & Paula, J. (2006). *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press. New York.
68. Sellers, R. M. (1990). Spectrophotometric determination of Hydrogen Peroxide using Potassium Titanium( IV) Oxalate. *Analyst*, 105(950), 950–954.
69. International Organization for Standardization. (2005). *Water Quality - Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of Vibrio Fischeri (luminescent Bacteria Test) - Part 3: Method Using Freeze-dried Bacteria*.
70. Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1253–9.
71. Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton- like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B*, 75, 312 – 323.
72. Pliego, G., Zazo, J. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2013). Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *Journal of hazardous materials*, 252-253, 180–5.
73. Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water research*, 35(4), 1047–51.
74. Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. C., & Arvin, E. (1997). *Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes* (2nd ed.). Springer-Verlag TELOS. Santa Clara, CA.

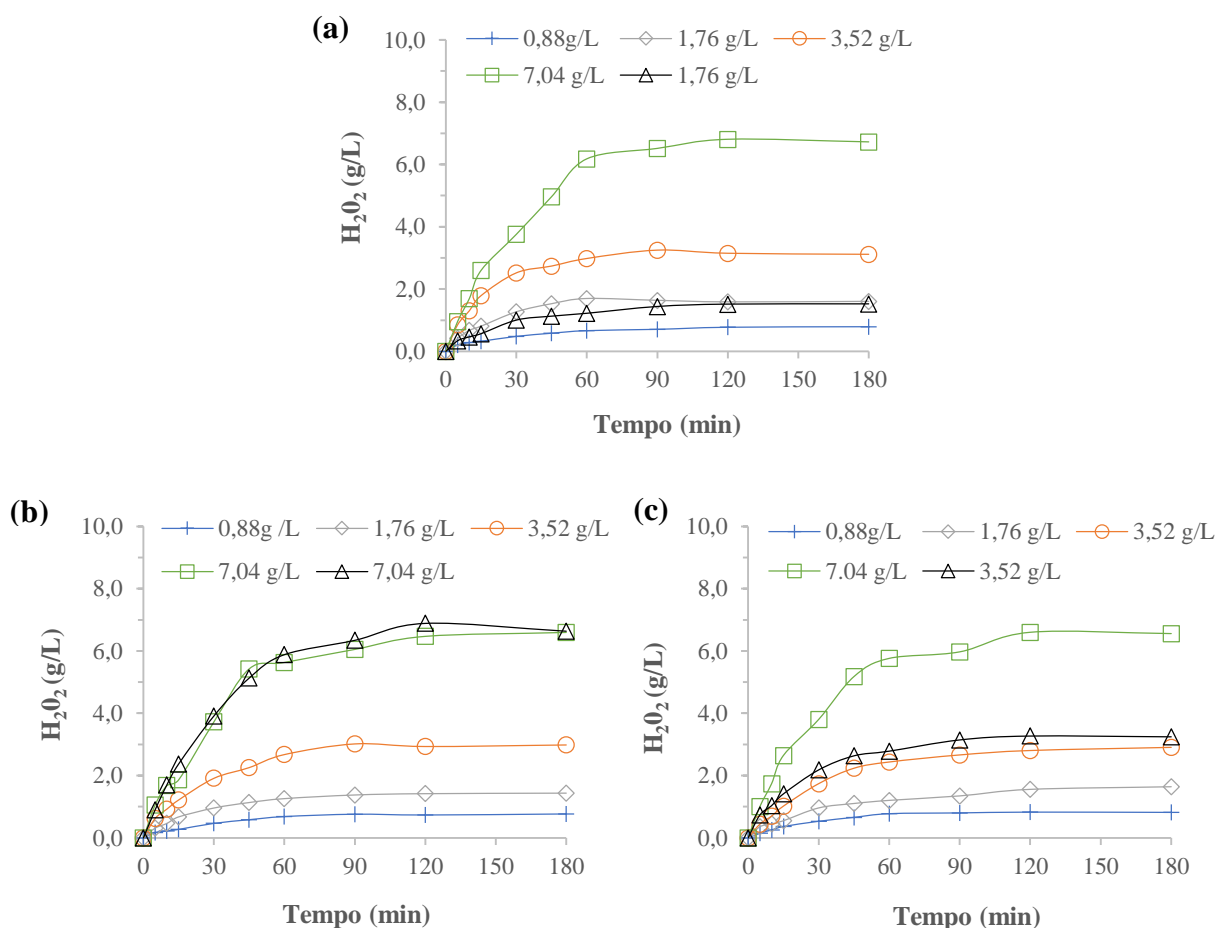




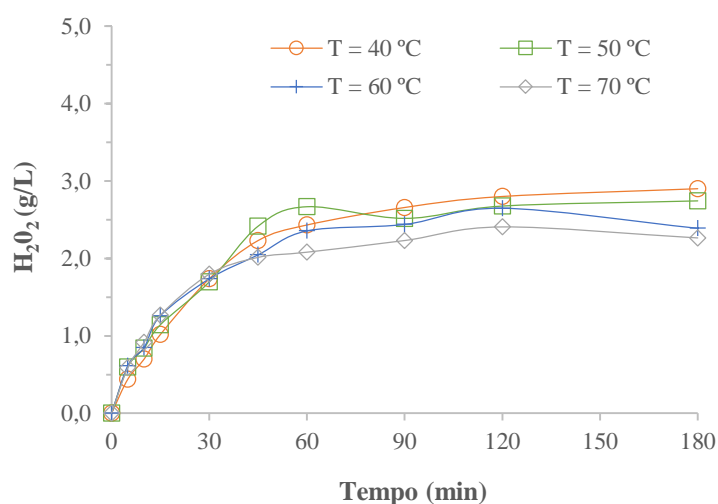
## ANEXOS

### A.1. CONCENTRAÇÃO DE $H_2O_2$ VS TEMPO

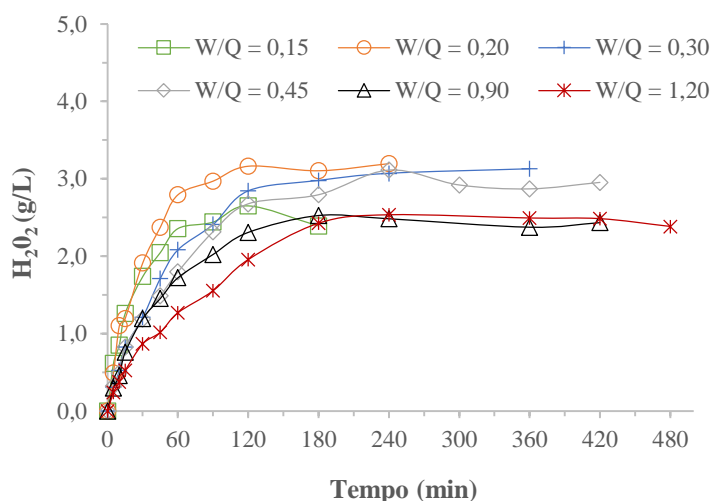
Os gráficos apresentados nesta secção (Figuras A.1 – A.4) dizem respeito às medições da concentração de  $H_2O_2$  (g/L) ao longo do tempo, realizadas nos ensaios de otimização do processo Fenton heterogêneo.



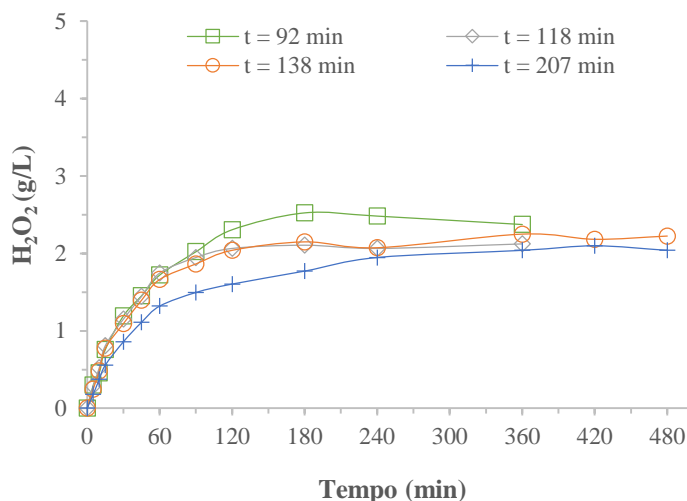
**Figura A.1** – Concentração de  $H_2O_2$  (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$ , usando como catalisador: zeólito (a), CA1 (b) e CA2 (c) (pH = 3,0, T = 40 °C,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).



**Figura A.2** – Concentração de  $H_2O_2$  (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ ,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).



**Figura A.3** – Concentração de  $H_2O_2$  (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$  em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ ,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L e  $T = 60$  °C).



**Figura A.4** – Concentração de  $H_2O_2$  (em g/L) ao longo da reação nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ ,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,90$  g·min/mL e  $T = 60$  °C).

## A.2. EFICIÊNCIA DO USO DE $H_2O_2$

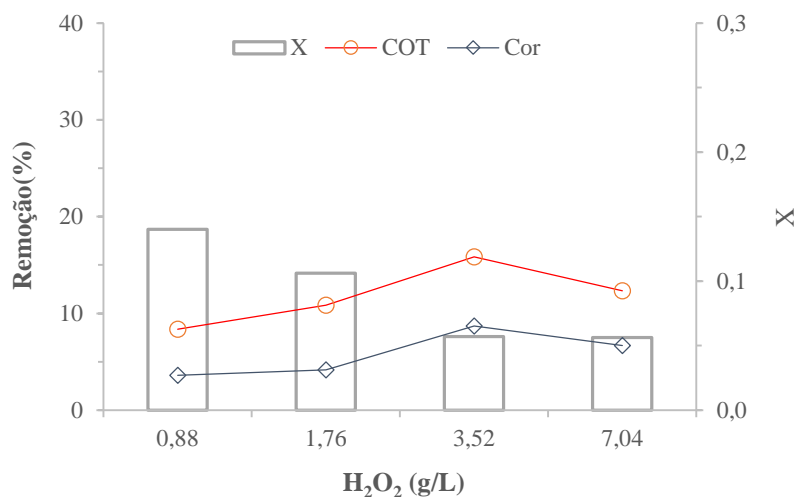
São aqui apresentados os resultados, em estado estacionário, dos valores de  $X$  (em g C/g  $H_2O_2$ ), que representam a quantidade de COT removido por  $H_2O_2$  consumido [72] (em que COT vem em mg C/L e  $H_2O_2$  em g/L – Equação A.1).

$$X = \frac{([COT]_{alimentação} - [COT]_{saída, estado estacionário}) \times 10^{-3}}{([H_2O_2]_{alimentação} - [H_2O_2]_{saída, estado estacionário})} \quad (A.1)$$

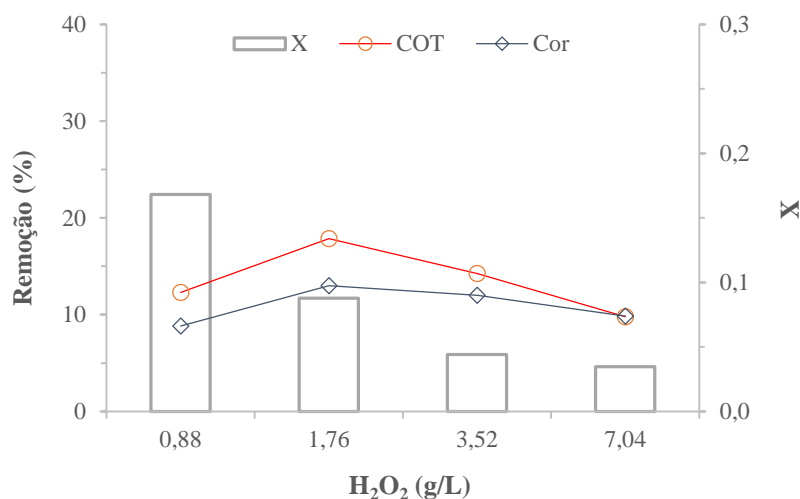
Os resultados da eficiência do uso de peróxido de hidrogénio ( $X$ ) apresentam a mesma tendência para os três materiais testados (Figuras A.5, A.6 e A.7), verificando-se que há diminuição da eficiência do uso de  $H_2O_2$  à medida que a dose deste aumenta. Este fato resulta do pequeno aumento na remoção de COT, i.e., o aumento na dosagem de oxidante é superior ao aumento na taxa de mineralização (que na realidade nalguns casos até diminui, pelas razões já explicadas).

Por outro lado, nota-se que as eficiências do uso do peróxido de hidrogénio são semelhantes para os vários catalisadores. Este fato resulta das remoções de COT para os 3 materiais também serem bastante semelhantes. Porém, é notória uma melhor eficiência quando se usa o carvão ativado 2 – CA2, material escolhido para o estudo paramétrico neste trabalho. Esta melhoria de eficiência do uso do peróxido de hidrogénio é notória para  $H_2O_2 = 0,88$  e  $1,76$  g/L, tendo sido atingidas eficiências de 25 e 20%,

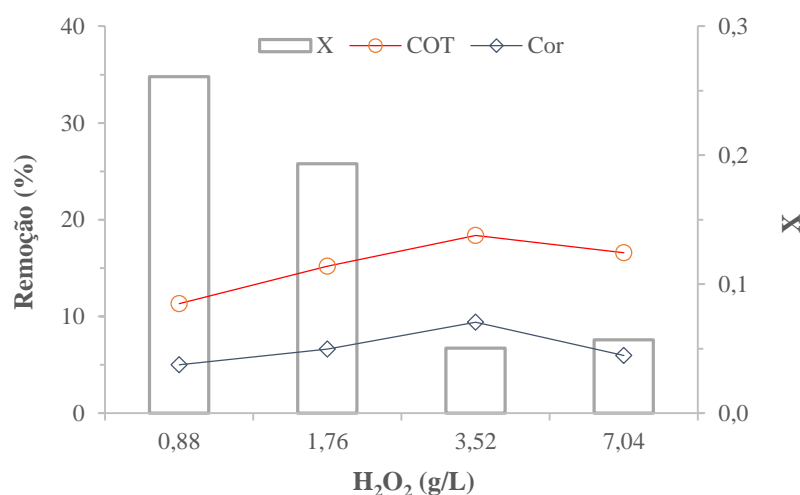
respetivamente, ao passo que para os outros materiais apenas 15 e 10% (aproximadamente) para as mesmas doses de  $H_2O_2$ .



**Figura A.5** – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de  $H_2O_2$  (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$  (em g/L), usando como catalisador o zeólito (pH = 3,0, T = 40 °C,  $W_{cat./Q}$  = 0,15 g·min/mL e  $t_{residência}$  = 30 min).

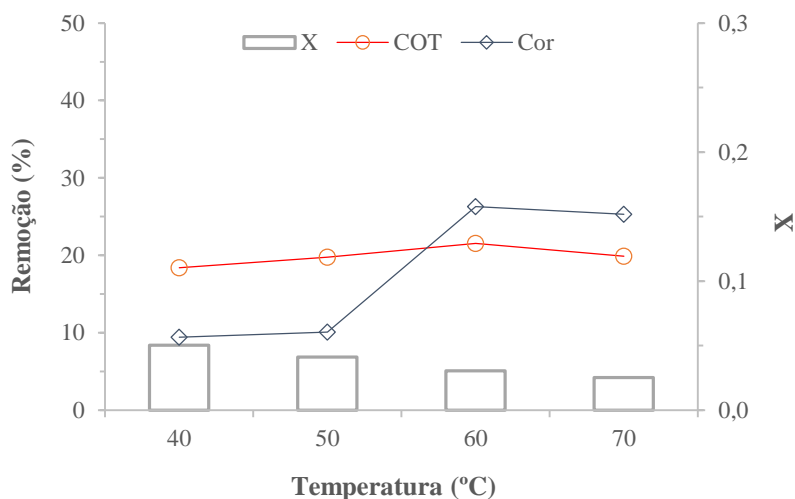


**Figura A.6** – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de  $H_2O_2$  (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$  (em g/L), usando como catalisador o CA1 (pH = 3,0, T = 40 °C,  $W_{cat./Q}$  = 0,15 g·min/mL e  $t_{residência}$  = 30 min).



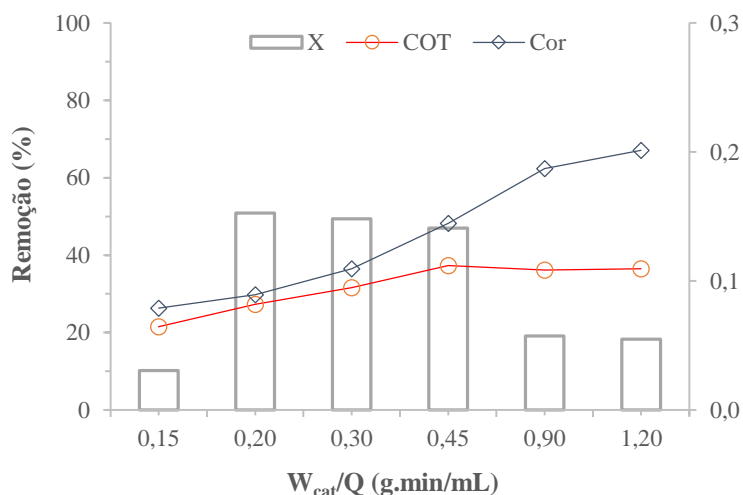
**Figura A.7** – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de  $H_2O_2$  ( $X$ ), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da dose de  $H_2O_2$  (em g/L), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $T = 40^\circ C$ ,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

Na Figura A.8 verifica-se que a remoção de COT mantém-se praticamente inalterada com a variação da temperatura do meio reacional, pelo que seria de esperar que a eficiência do uso de peróxido de hidrogénio se mantivesse praticamente constante nesta série de ensaios. A diminuição de  $X$  verificada à medida que a temperatura aumenta pode ser explicada pelo fato de ocorrer a decomposição térmica do  $H_2O_2$  (equação 2.7), levando a que na saída do reator a concentração de peróxido de hidrogénio seja menor (maior consumo), sem aumento na taxa de mineralização.



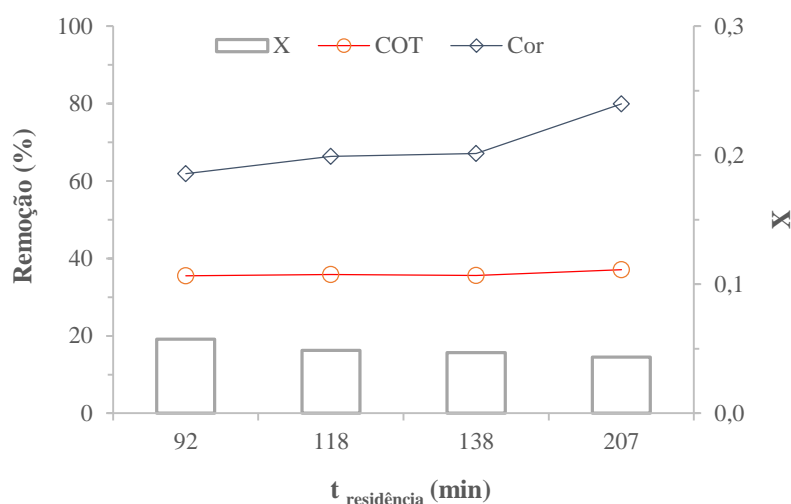
**Figura A.8** – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de  $H_2O_2$  ( $X$ ), em estado estacionário, nos ensaios de otimização da temperatura, usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L,  $W_{cat}/Q = 0,15$  g·min/mL e  $t_{residência} = 30$  min).

Pela análise da Figura A.9 é possível verificar que aumentando  $W_{cat}/Q$  de 0,15 para 0,20 g·min/mL aumenta-se a taxa de mineralização e a eficiência do uso de  $H_2O_2$ . Para tempos de contato (e de residência) mais elevados, está a ser consumido mais  $H_2O_2$  sem existir aumento significativo na remoção de COT (sendo que em alguns ensaios até se mantém constante), pelo que a eficiência do uso de  $H_2O_2$  baixa, especialmente para  $W_{cat}/Q > 0,45$  g·min/mL ( $t_{residência} > 46$  minutos).



**Figura A.9** – Descoloração, remoção de COT e eficiência de uso de  $H_2O_2$  (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de contato ( $W_{cat}/Q$  em g·min/mL), usando como catalisador o CA2 (pH = 3,0,  $[H_2O_2] = 3,52$  g/L e  $T = 60$  °C).

Na Figura A.10 verifica-se que os valores de eficiência do uso de peróxido se mantêm praticamente constantes independentemente do tempo de residência. Uma vez que o aumento do tempo de residência não influencia a remoção de COT, a eficiência do uso de peróxido de hidrogénio também se mantém inalterada para os ensaios em questão (pois  $W_{cat}/Q$  é mantido constante).



**Figura A.10** – Descoloração, remoção de COT e eficiência do uso de  $H_2O_2$  (X), em estado estacionário, nos ensaios de otimização do tempo de residência, usando como catalisador o CA2 ( $pH = 3,0$ ,  $[H_2O_2] = 3,52 \text{ g/L}$ ,  $W_{\text{cat}}/Q = 0,90 \text{ g} \cdot \text{min/mL}$  e  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### B.1. CARATERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE CATALISADOR USADA NO ENSAIO COM OS PARÂMETROS OTIMIZADOS

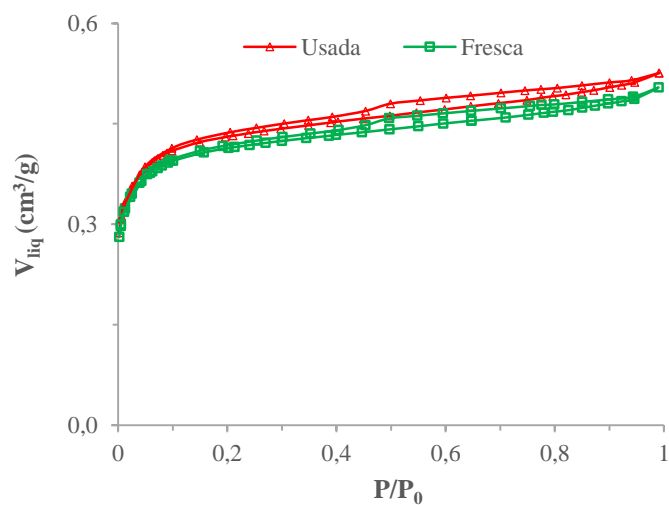
Na Tabela B.1 são apresentados os resultados da caracterização textural da amostra de catalisador CA2 fresca e depois de ter sido utilizada no ensaio realizado nas condições operatórias consideradas ótimas. A caracterização foi realizada por adsorção de  $N_2$  à temperatura de  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , por ser uma das técnicas de caracterização de sólidos porosos mais frequentemente utilizada.

**Tabela B.1** – Características texturais da amostra de catalisador CA2 fresca e usada (após ensaio catalítico com os parâmetros otimizados), obtidas através da técnica de adsorção por  $N_2$ .

Amostra (CA2)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$L_0$ (nm)	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Fresca	954	1,6	0,43
Usada	1000	1,8	0,44

É possível observar que as características estruturais do carvão ativado após o ensaio mantiveram-se praticamente inalteradas. Pode-se, no entanto, verificar um ligeiro aumento da área superficial ( $S_{\text{BET}}$  –

ver também Figura B.1), do tamanho médio dos microporos ( $L_0$ ) e do seu volume ( $W_0$ ), que se fica a dever ao fato de ter ocorrido alguma lixiviação do ferro do suporte durante o ensaio catalítico.



**Figura B.1** – Isotérmicas de adsorção/desorção de  $N_2$  para a amostra do catalisador fresca e usada após ensaio catalítico com os parâmetros otimizados.